

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN**  
**COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA**  
**“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Materiales nanoestructurados y de grano fino de  
 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  para celdas de combustible de óxido sólido  
de temperatura intermedia <sup>(\*)</sup>**

**por Ing. Paula Macarena Abdala**

**Director**

**Dr. Diego Germán Lamas**

**<sup>(\*)</sup> Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Materiales***

**República Argentina**

**2010**

|                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------|
| COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA<br>CENTRO DE INFORMACION CAC |
|-------------------------------------------------------------------|

## Resumen

Uno de los desafíos más importantes en el campo de las celdas de combustible de óxido sólido, SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells), es el desarrollo de materiales que permitan reducir las temperaturas de operación manteniendo una alta eficiencia. Un electrolito de alta conductividad iónica es una pieza clave en el diseño de este tipo de dispositivos.

El tema central de esta tesis de doctorado es el desarrollo y la caracterización de cerámicos nanoestructurados o de grano fino de circonia-escandia,  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , para su uso como electrolitos en SOFCs de temperatura intermedia. Mediante un conjunto de técnicas de caracterización, se investigó fundamentalmente la relación de la estructura y las propiedades eléctricas de estos materiales con el tamaño de sus cristalitas o granos.

Se estudió la estructura cristalina tanto de polvos nanoestructurados, sintetizados por el método de gelificación-combustión, como de cerámicos de grano fino (submicrométrico), obtenidos por compactación y sinterizado de los polvos. En ambos casos, el uso de técnicas con radiación sincrotrón permitió la adecuada caracterización estructural y la identificación de fases comúnmente no distinguibles por difracción convencional de polvos.

La determinación de un diagrama de fases para polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y el estudio de la evolución del mismo con el tamaño de cristalita es un aporte original de esta tesis, el cual, además de permitir un mayor conocimiento de este sistema, constituye una importante aproximación al estudio de los diagramas de fases dependientes del tamaño de cristalita. Se estudió, además, el orden atómico local en estos polvos nanoestructurados de fases metaestables mediante la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X.

En el caso de cerámicos de grano fino densificados a bajas temperaturas, se estudió la relación entre la estructura cristalina y las fases presentes. Se propone que la retención de fases metaestables en estos materiales se debe a un mecanismo doble, en el que actúan el tamaño de grano y las tensiones generadas

por la alta densidad de los materiales. Ambos factores están vinculados con fenómenos superficiales.

Por ultimo, se investigó la influencia de la microestructura en el transporte iónico en cerámicos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  de tamaño de grano submicrométrico. La caracterización eléctrica mostró que se produce un aumento en la conductividad iónica total al reducir el tamaño de grano, la cual puede atribuirse a un aumento muy importante en la difusividad de iones óxido a través de los bordes de grano.

Los resultados anteriores demuestran que los electrolitos cerámicos nanoestructurados o de grano fino de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  tienen interesantes propiedades que justifican su empleo en SOFCs de temperatura intermedia.

# **Nanostructured and fine-grained $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells**

## **Abstract**

One of the important challenges in the field of solid oxide fuel cells (SOFCs) is the development of materials that allow to reduce the operating temperatures, keeping a high efficiency. An electrolyte with high ionic conductivity is a key part in the design of these devices.

The main subject of this doctoral thesis is the development and characterization of zirconia-scandia ( $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ) nanostructured or fine-grained ceramic materials for electrolytes of intermediate-temperature SOFCs. By means of different characterization techniques, the relationship between the crystal structure and the electrical properties of these materials with the crystallite or grain size has been investigated.

The crystal structure of nanostructured powders synthesized by gel-combustion routes and fine-grained ceramics prepared by pressing and sintering the nanopowders was studied. In both cases, the use of synchrotron radiation techniques allowed the proper structural characterization and the identification of phases generally not distinguishable by conventional powder diffraction.

The determination of a phase diagram for nanostructured  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  and its evolution with the crystallite size is an original contribution of the present thesis. Furthermore, this study approaches to a better understanding of the crystallite size-dependent phase diagrams. The local atomic order of these nanostructured powders was also studied by X-ray absorption spectroscopy.

In fine-grained ceramics densified at low temperatures, the relationship between the crystal structure and the present phases was studied. We propose a mechanism for the retention of metastable phases based on both the submicrometric grain size and the stresses produced by the high density of the ceramics. Both factors are related to surface phenomena.

Finally, the influence of the microstructure on the ionic transport properties in fine-grained  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  ceramics was investigated. The electrical characterization showed that the total ionic conductivity increases as the grain size

decreases, which can be attributed to an enhancement in the oxide ion diffusivity through the grain boundaries.

The above results demonstrate that nanostructured or fine-grained  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  ceramic electrolytes exhibit interesting properties that justify their application in intermediate-temperature SOFCs.

# Índice

|                                                                                                                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Capítulo 1: Introducción</b>                                                                                                                                   | <b>1</b>  |
| Referencias bibliográficas                                                                                                                                        | 7         |
| <b>Capítulo 2: Antecedentes</b>                                                                                                                                   | <b>9</b>  |
| <b>2.1 SOFCs: fundamentos y desafíos</b>                                                                                                                          | <b>10</b> |
| 2.1.1 Funcionamiento                                                                                                                                              | 10        |
| 2.1.2 Una alternativa energética eficiente                                                                                                                        | 12        |
| 2.1.3 SOFCs convencionales de alta temperatura                                                                                                                    | 12        |
| 2.1.4 SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs)                                                                                                                  | 13        |
| <b>2.2 Electrolitos para IT-SOFCs</b>                                                                                                                             | <b>14</b> |
| 2.2.1 Requerimientos generales para el electrolito                                                                                                                | 14        |
| 2.2.2 Electrolitos de alta conductividad iónica                                                                                                                   | 15        |
| 2.2.3 Electrolitos de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ : antecedentes y estado actual                                                                         | 17        |
| 2.2.4 Métodos de fabricación de electrolitos                                                                                                                      | 19        |
| <b>2.3 Fases en sistemas binarios basados en <math>\text{ZrO}_2</math></b>                                                                                        | <b>21</b> |
| 2.3.1 Fases de la $\text{ZrO}_2$ pura                                                                                                                             | 21        |
| 2.3.2 Diagramas de fases estables-metaestables de sistemas basados en $\text{ZrO}_2$                                                                              | 24        |
| 2.3.3 Aplicación de técnicas con radiación sincrotrón en materiales de $\text{ZrO}_2$                                                                             | 28        |
| 2.3.4 El sistema $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$                                                                                                             | 30        |
| <b>2.4 Mecanismos de conducción iónica</b>                                                                                                                        | <b>34</b> |
| <b>2.5 Nanomateriales para IT-SOFCs</b>                                                                                                                           | <b>37</b> |
| 2.5.1 Retención de fases en materiales nanoestructurados                                                                                                          | 38        |
| 2.5.2 Conductores iónicos nanoestructurados                                                                                                                       | 39        |
| 2.5.3 Nanomateriales para electrodos                                                                                                                              | 40        |
| <b>2.6 Referencias bibliográficas</b>                                                                                                                             | <b>42</b> |
| <b>Capítulo 3: Fases metaestables, estructura cristalina y orden atómico local en polvos nanoestructurados de <math>\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3</math></b> | <b>47</b> |
| <b>3.1 Metodología experimental y técnicas de caracterización</b>                                                                                                 | <b>48</b> |

|            |                                                                                                                                                          |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1.1      | Síntesis de soluciones sólidas nanoestructuradas de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$                                                                 | 48        |
| 3.1.2      | Difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón                                                                                                 | 50        |
| 3.1.2.1    | Tamaño de cristalita                                                                                                                                     | 52        |
| 3.1.2.2    | Refinamientos mediante el método de Rietveld                                                                                                             | 52        |
| 3.1.2.3    | Análisis cuantitativo mediante el método de Rietveld                                                                                                     | 53        |
| 3.1.2.4    | Discriminación entre las fases $t'$ y cúbica                                                                                                             | 54        |
| 3.1.2.5    | Determinación de la posición de los oxígenos en la fase tetragonal                                                                                       | 54        |
| 3.1.2.6    | Estudio de transiciones de fase a alta temperatura                                                                                                       | 55        |
| 3.1.3      | Espectroscopía Raman                                                                                                                                     | 55        |
| 3.1.4      | Espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía                                                                                              | 56        |
| <b>3.2</b> | <b>Estructura cristalina y diagrama de fases metaestables de soluciones sólidas nanoestructuradas de <math>\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3</math></b> | <b>57</b> |
| 3.2.1      | Estructura cristalina y límites de fases a temperatura ambiente                                                                                          | 57        |
| 3.2.1.1    | Difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón                                                                                                 | 57        |
| 3.2.1.2    | Espectroscopía Raman                                                                                                                                     | 63        |
| 3.2.2      | Transiciones de fase a alta temperatura                                                                                                                  | 65        |
| 3.2.2.1    | Transición $t'-t''$ en $\text{ZrO}_2\text{-8 %molar Sc}_2\text{O}_3$                                                                                     | 65        |
| 3.2.2.2    | Transición $t''\text{-cúbica}$ en $\text{ZrO}_2\text{-10 y 11 %molar Sc}_2\text{O}_3$                                                                    | 67        |
| 3.2.3      | Diagrama de fases metaestables de soluciones sólidas nanoestructuradas de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$                                           | 70        |
| <b>3.3</b> | <b>Evolución de las fases con el tamaño de cristalita</b>                                                                                                | <b>73</b> |
| 3.3.1      | Difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón                                                                                                 | 73        |
| 3.3.1.1    | Análisis mediante el método de Rietveld                                                                                                                  | 77        |
| 3.3.2      | Espectroscopía Raman                                                                                                                                     | 80        |
| 3.3.3      | Diagrama de estabilidad de fases a temperatura ambiente                                                                                                  | 83        |
| <b>3.4</b> | <b>Transformaciones de fases e influencia del tamaño de cristalita</b>                                                                                   | <b>85</b> |
| 3.4.1      | Transformaciones $\beta \leftrightarrow t''$ y $\beta \leftrightarrow c$ en $\text{ZrO}_2\text{-10 %molar Sc}_2\text{O}_3$                               | 86        |
| 3.4.2      | Transiciones $\gamma + \beta \leftrightarrow \gamma + c \leftrightarrow c$ en $\text{ZrO}_2\text{-12 y 14 %molar Sc}_2\text{O}_3$                        | 91        |

|                                                                                                                                                           |                                                                                                                                    |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.4.3                                                                                                                                                     | Dependencia de la temperatura de transformación con el tamaño de cristalita                                                        | 97         |
| <b>3.5</b>                                                                                                                                                | <b>Orden atómico local en soluciones sólidas nanoestructuradas de <math>\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3</math></b>              | <b>100</b> |
| 3.5.1                                                                                                                                                     | Análisis de EXAFS en el borde K del Zr                                                                                             | 100        |
| 3.5.2                                                                                                                                                     | Análisis de EXAFS en el borde K del Sc                                                                                             | 108        |
| 3.5.3                                                                                                                                                     | Comparación de las distancias obtenidas por EXAFS con las determinadas a partir de los resultados de S-XPD                         | 109        |
| <b>3.6</b>                                                                                                                                                | <b>Referencias bibliográficas</b>                                                                                                  | <b>112</b> |
| <b>Capítulo 4: Fases metaestables en cerámicos densos de <math>\text{ZrO}_2\text{-S}_2\text{O}_3</math> sinterizados a baja temperatura</b>               |                                                                                                                                    | <b>115</b> |
| <b>4.1</b>                                                                                                                                                | <b>Metodología experimental y técnicas de caracterización</b>                                                                      | <b>117</b> |
| 4.1.1                                                                                                                                                     | Preparación de electrolitos de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$    | 117        |
| 4.1.2                                                                                                                                                     | Microscopía electrónica de barrido                                                                                                 | 118        |
| 4.1.3                                                                                                                                                     | Área específica BET                                                                                                                | 118        |
| 4.1.4                                                                                                                                                     | Medidas de densidad                                                                                                                | 119        |
| 4.1.5                                                                                                                                                     | Difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón                                                                           | 119        |
| 4.1.6                                                                                                                                                     | Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)                                                                                  | 120        |
| <b>4.2</b>                                                                                                                                                | <b>Microestructura de los polvos y cerámicos</b>                                                                                   | <b>121</b> |
| <b>4.3</b>                                                                                                                                                | <b>Estructura cristalina de los cerámicos densos de ScSZ</b>                                                                       | <b>125</b> |
| 4.3.1                                                                                                                                                     | Fases presentes en cerámicos de $\text{ZrO}_2\text{-8 %molar Sc}_2\text{O}_3$ sinterizados a baja temperatura                      | 125        |
| 4.3.2                                                                                                                                                     | Supresión de la fase $\beta$ por tamaño de grano y tensiones intergranulares en $\text{ZrO}_2\text{-9 y 10 %molar Sc}_2\text{O}_3$ | 128        |
| 4.3.3                                                                                                                                                     | Supresión de la fase $\beta$ por agregado de co-dopante                                                                            | 134        |
| 4.3.4                                                                                                                                                     | Cerámicos de NT10ScSZ de fase romboédrica                                                                                          | 136        |
| <b>4.4</b>                                                                                                                                                | <b>Propiedades eléctricas de los cerámicos densos de ScSZ</b>                                                                      | <b>137</b> |
| <b>4.5</b>                                                                                                                                                | <b>Resumen y discusión de los resultados</b>                                                                                       | <b>144</b> |
| <b>4.6</b>                                                                                                                                                | <b>Referencias bibliográficas</b>                                                                                                  | <b>146</b> |
| <b>Capítulo 5: Transporte iónico en electrolitos sólidos de <math>\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3</math> de grano fino, en muestras de alta pureza</b> |                                                                                                                                    | <b>148</b> |

|                                                       |                                                                                                                                  |            |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5.1</b>                                            | <b>Transporte iónico en electrolitos sólidos por ión óxido policristalinos</b>                                                   | <b>150</b> |
| <b>5.2</b>                                            | <b>Metodología experimental y técnicas de caracterización</b>                                                                    | <b>155</b> |
| 5.2.1                                                 | Preparación de electrolitos de $\text{ZrO}_2$ -6 %molar $\text{Sc}_2\text{O}_3$                                                  | 155        |
| 5.2.2                                                 | Difracción de rayos X de polvos (XPD)                                                                                            | 157        |
| 5.2.3                                                 | Área específica BET                                                                                                              | 157        |
| 5.2.4                                                 | Microscopía electrónica de barrido (SEM)                                                                                         | 157        |
| 5.2.5                                                 | Densidad                                                                                                                         | 157        |
| 5.2.6                                                 | Fluorescencia de rayos X (XRF)                                                                                                   | 157        |
| 5.2.7                                                 | Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)                                                    | 159        |
| 5.2.8                                                 | Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)                                                                                | 159        |
| <b>5.3</b>                                            | <b>Estructura cristalina y morfología de los polvos nanocristalinos sintetizados</b>                                             | <b>160</b> |
| <b>5.4</b>                                            | <b>Propiedades estructurales y microestructurales de los cerámicos sinterizados</b>                                              | <b>164</b> |
| <b>5.5</b>                                            | <b>Composición y pureza de las muestras</b>                                                                                      | <b>170</b> |
| <b>5.6</b>                                            | <b>Propiedades eléctricas</b>                                                                                                    | <b>170</b> |
| 5.6.1                                                 | Conductividad total                                                                                                              | 170        |
| 5.6.2                                                 | Conductividad iónica de volumen y de borde de grano                                                                              | 175        |
| 5.6.3                                                 | Ajuste y análisis de los datos de EIS                                                                                            | 177        |
| 5.6.4                                                 | Discusión de los resultados                                                                                                      | 181        |
| <b>5.7</b>                                            | <b>Referencias bibliográficas</b>                                                                                                | <b>185</b> |
| <b>Capítulo 6: Otros estudios y trabajos a futuro</b> |                                                                                                                                  | <b>187</b> |
| <b>6.1</b>                                            | <b>Performance de ánodos nanoestructurados de Ni/GDC</b>                                                                         | <b>189</b> |
| 6.1.1                                                 | Características generales de los ánodos para SOFCs                                                                               | 189        |
| 6.1.2                                                 | Descripción experimental                                                                                                         | 190        |
| 6.1.3                                                 | Resultados y discusión                                                                                                           | 192        |
| <b>6.2</b>                                            | <b>Comparación de dos métodos de preparación de electrolitos de <math>\text{ZrO}_2</math>-<math>\text{Sc}_2\text{O}_3</math></b> | <b>200</b> |
| 6.2.1                                                 | Descripción experimental                                                                                                         | 200        |
| 6.2.2                                                 | Resultados y discusión                                                                                                           | 203        |

|                                 |                                                                                                                                                                                     |            |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>6.3</b>                      | <b>Estudios in-situ de transiciones de fases en soluciones sólidas nanoestructuradas de <math>\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3</math> por S-XPD con radiación de alta energía</b> | <b>205</b> |
| 6.3.1                           | Descripción experimental                                                                                                                                                            | 205        |
| 6.3.2                           | Análisis de datos y resultados preliminares                                                                                                                                         | 207        |
| <b>6.4</b>                      | <b>Referencias bibliográficas</b>                                                                                                                                                   | <b>209</b> |
| <b>Capítulo 7: Conclusiones</b> |                                                                                                                                                                                     | <b>211</b> |
| Apéndice 1                      |                                                                                                                                                                                     | 217        |
| Apéndice 2                      |                                                                                                                                                                                     | 221        |
| Trabajos Publicados             |                                                                                                                                                                                     | 225        |
| Agradecimientos                 |                                                                                                                                                                                     | 227        |

# *Capítulo 1*

---

## **Introducción**

---

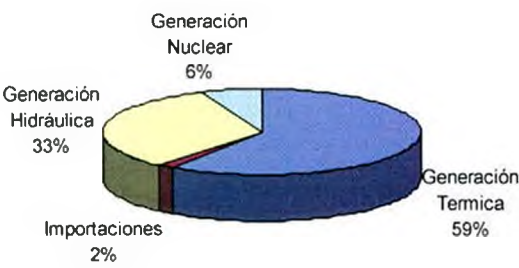
El objetivo de la presente tesis doctoral se centra en la obtención y caracterización de materiales nanoestructurados y de grano submicrométrico de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  para su potencial aplicación en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs, Solid Oxide Fuel Cells) de temperatura intermedia.

Las celdas de combustible ofrecen una alternativa eficiente para la conversión de la energía química de los combustibles en eléctrica frente al uso de centrales térmicas. El desarrollo de tecnologías energéticas eficientes se enmarca en un contexto global y nacional en el que se hace imperiosa la necesidad de disminuir el consumo de combustibles fósiles y las emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera.

La infraestructura energética mundial es altamente dependiente de los combustibles fósiles, los cuales son fuentes no renovables de energía. La demanda es creciente y acelera el agotamiento de estos recursos. Si bien se continúan explorando nuevas reservas petrolíferas, los expertos previenen ante una posible crisis energética a corto o mediano plazo con graves consecuencias en la economía mundial y en la sociedad.

Por otro lado, la indiscriminada emisión de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera tiene un impacto altamente negativo en el medio ambiente, ya que provoca el fenómeno conocido como “calentamiento global”. En 1997, se aprobó el Protocolo de Kyoto en el Marco de las Naciones Unidas, siendo ratificado por 141 países y entrando en vigor en febrero de 2005, el cual es un compromiso de los países a estabilizar y, más adelante, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

La situación en la Argentina no es una excepción. Las principales fuentes de producción de electricidad durante 2009 se muestran en la Figura 1.1, donde se ilustra la participación que tienen las centrales eléctricas térmicas que usan combustibles fósiles [1].



**Figura 1.1:**  
Producción de electricidad en la Argentina para el año 2009, según la fuente de producción. Fuente de los datos: Secretaría de Energía de la Nación [1]

La disponibilidad de energía es crucial para lograr un proceso de crecimiento y desarrollo sustentable en el tiempo. El éxito de una política energética es lograr un equilibrio entre el incremento de la demanda y el desarrollo de nuevas fuentes de energía, con el menor impacto en el medio ambiente y al menor costo posible.

Las SOFCs van a jugar un rol fundamental en este escenario energético por su alta eficiencia y la versatilidad en el uso de combustibles, pudiendo operar tanto con  $H_2$  como con hidrocarburos. Por lo tanto, permitirán reducir las emanaciones de  $CO_2$  y optimizar el uso de los recursos actuales. Hasta el momento, la producción de  $H_2$  y su almacenamiento no han sido resueltos. Por ello, las SOFCs pueden considerarse como un puente entre el sistema actual de combustión de hidrocarburos y el uso de energías que no aporten emisiones, basadas en  $H_2$ .

Actualmente, existen empresas tales como Siemens y Sulzer (Europa), Westinghouse Electrical Cooperation (Estados Unidos), Fuji Electric Corporate Research and Development Ltd. y Tokyo Electric Power Co. (Japón) que han desarrollado estos dispositivos y ya los comercializan.

Sin embargo, las SOFCs desarrolladas hasta el momento operan a temperaturas muy elevadas, lo que restringe su uso por el elevado costo implicado y la alta degradación de ciertos componentes. Las temperaturas de operación están determinadas por las propiedades de los materiales que las constituyen. Por este motivo, el desarrollo de materiales que permitan reducir las temperaturas de operación de las SOFCs extenderá muy significativamente su uso y actualmente se realiza intensa investigación sobre esta temática. Este desafío se está abordando desde múltiples ángulos, que implican tanto el rediseño de la composición, estructura y microestructura de los materiales ya utilizados, como la propuesta de nuevos materiales adecuados para SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs). El estudio de las propiedades de transporte es fundamental. Las mismas dependen de la estructura cristalina, la concentración y movilidad de defectos, la composición y la micro/nanoestructura de los materiales.

Es un hecho conocido que los materiales nanoestructurados pueden presentar comportamientos muy diferentes al de los materiales convencionales, encontrándose en muchos casos incrementos importantes en alguna o varias de

sus propiedades (eléctricas, magnéticas, mecánicas, ópticas, etc.) [2]. La gran cantidad de átomos que están situados en o cerca de las interfaces afectan significativamente las propiedades de los materiales nanocristalinos o nanoestructurados. En estos materiales existe una alta densidad de defectos y la distancia entre defectos vecinos es del orden de las distancias atómicas. Además, la existencia de un exceso de energía de superficie provoca modificaciones en las propiedades termodinámicas [2-5].

El punto de fusión o la estructura cristalina pueden ser modificados en los materiales nanoestructurados [3,4]. La vinculación entre tamaño de cristalita o de grano y la estructura cristalina abre una nueva configuración de los diagramas de fase, en el cual se inserta una variable poco contemplada hasta hace algunos años. Conocer y comprender este comportamiento de los materiales es de gran interés tanto básico como aplicado, ya que implica un nuevo concepto en los diagramas de fases y permite la retención de fases de interés tecnológico en materiales nanoestructurados.

En el CINSO se estudian tres temáticas vinculadas a la aplicación de nanomateriales para IT-SOFCs:

**1- Retención de fases metaestables por tamaño de cristalita:** En particular se ha estudiado este tema en sistemas de  $\text{ZrO}_2$  dopada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  o  $\text{CeO}_2$  [6-16], en los cuales las fases metaestables presentan excelentes propiedades eléctricas o catalíticas.

**2- Aumento de la conductividad iónica en electrolitos nanoestructurados:** Se realizaron estudios sobre electrolitos basados en  $\text{CeO}_2$  y se demostró que aumentan muy considerablemente su conductividad iónica total cuando son nanoestructurados [17-20]. Se estableció que este aumento se debe principalmente al dominio del transporte paralelo por borde de grano en materiales nanoestructurados y al aumento de la difusividad del oxígeno al reducir el tamaño de grano.

**3- Aumento de la performance de electrodos nanocristalinos de alta área específica basados en conductores mixtos:** Tanto en ánodos como cátodos que presentan conducción mixta se puede aumentar el área de reacción si crece el área específica de los materiales que los componen, mejorando así la eficiencia

del electrodo. Se estudian cobaltitas y cobalto-ferritas para cátodos y cermets de  $\text{CeO}_2$  dopada y níquel para ánodos [17,21-24].

Dentro del estudio y desarrollo de materiales nanoestructurados para SOFCs, esta tesis constituye un aporte fundamentalmente en relación a los dos primeros ítems. Para desarrollar estos conceptos, en este trabajo se investigaron las propiedades de materiales nanoestructurados y de grano fino de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Estos materiales presentan las mayores conductividades iónicas dentro de los cerámicos basados en  $\text{ZrO}_2$  y, por esta razón, son considerados como importantes candidatos para electrolitos de IT-SOFCs.

Esta tesis se estructura, por lo tanto, sobre dos conceptos vinculados a la micro/nanoestructura de materiales de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , los cuales se abordan en forma independiente.

El primero de estos conceptos se relaciona con la influencia del tamaño de cristalita o grano en la estructura cristalina, posibilitando la retención de fases metaestables de alta conductividad iónica en materiales nanoestructurados o de grano fino. Este es un tema de gran trascendencia en los materiales de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , ya que uno de los principales problemas que presentan es la presencia de fases de propiedades eléctricas pobres. La caracterización exhaustiva de la estructura cristalina y del orden atómico local de los polvos nanoestructurados provee información relevante para la mejor comprensión de este sistema y de las propiedades eléctricas de estos materiales. Además, la metodología aplicada y las conclusiones observadas contribuyen, en forma más general, a la comprensión de diagramas de fases en sistemas nanoestructurados.

El segundo de los temas desarrollados se refiere a la influencia de la micro/nanoestructura en el transporte iónico de estos materiales. La identificación de los mecanismos de transporte que ocurren en estos materiales nos permite evaluar que los procesos vinculados a los bordes de grano se hacen más importantes a medida que se reduce el tamaño de los granos del material. Esta es otra contribución importante de este trabajo, ya que aún existen pocos antecedentes en la literatura sobre las propiedades de transporte de electrolitos sólidos nanoestructurados o de grano submicrométrico.

El manuscrito está dividido en siete capítulos. En el Capítulo 2 brindaremos los conceptos básicos y una revisión de los antecedentes en relación a los

materiales para SOFCs, principalmente sobre los electrolitos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , que serán el objeto de estudio de este trabajo.

En el Capítulo 3, presentaremos la síntesis de polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y la caracterización estructural de los mismos por medio de las técnicas de difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón y espectroscopía Raman, identificando la retención de fases metaestables. Se propone un diagrama de fases metaestables para polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Mostraremos, además, la evolución de las fases retenidas a temperatura ambiente en función del tamaño de cristalita. Asimismo, a partir de los resultados de experimentos in-situ de difracción de rayos X con radiación sincrotrón a alta temperatura, analizaremos cómo se modifica el diagrama de fases al crecer el tamaño de cristalita. Se presenta también un estudio del orden atómico local en torno de los átomos de Zr en estas soluciones sólidas nanocristalinas por medio de espectroscopía de absorción de rayos X.

La aplicación de estos materiales en IT-SOFCs requiere la fabricación de cerámicos densos, los cuales se obtienen por compactación y sinterizado de polvos. El estudio de la retención de fases metaestables en cerámicos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  de granos submicrométricos, obtenidos por sinterizado a baja temperatura, y su relación con las propiedades de transporte iónico serán presentados en el Capítulo 4.

En el Capítulo 5 se presenta la caracterización electroquímica de electrolitos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  de grano fino en muestras de alta pureza. Éstos serán comparados con electrolitos de igual composición y pureza, sinterizados a mayor temperatura, cuyos granos presentan tamaños convencionales. Mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, se analiza la influencia del transporte iónico por borde de grano en estos materiales.

El Capítulo 6 resume otros trabajos que fueron desarrollados durante la realización de esta tesis. En particular, se presentan los estudios realizados sobre la performance de ánodos basados en cerámicos nanoestructurados de  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , formando cermets con níquel.

Finalmente, en el Capítulo 7 se sintetizan las principales conclusiones de esta tesis doctoral.

## Referencias bibliográficas

- 1- <http://energia.mecon.ar>
- 2- H. Gleiter, *Progress in Materials Science*, **33**, 1 (1990).
- 3- G. Wilde, P. Bunzel, H. Rösner, J. Weissmüller, *Journal of Alloys and Compounds*, **434-435**, 286 (2007).
- 4- R.C. Garvie, *Journal of Physical Chemistry*, **69**, 1238 (1965).
- 5- J. Maier, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 1251 (2004).
- 6- D.G. Lamas, "Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas] - Obtención de un nuevo sensor de gases", Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (1999). Directora: Dra. N.E. Walsöe de Reca.
- 7- D.G. Lamas, N.E. Walsöe de Reca, *Journal of Materials Science*, **35**, 5563 (2000).
- 8- D.G. Lamas, G.E. Lascalea, R.E. Juárez, E. Djurado, L. Pérez, N.E. Walsöe de Reca, *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 904 (2003).
- 9- G.E. Lascalea, "Obtención y propiedades de polvos nanocristalinos y materiales cerámicos de grano submicrométrico basados en circonia", Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, Instituto Sábató, Universidad Nacional de Gral. San Martín-CNEA (2004). Directores: Dra. N.E. Walsöe de Reca y Dr. D.G. Lamas.
- 10- D.G. Lamas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.E. Fernández de Rapp, G.E. Lascalea, J.R. Casanova, N.E. Walsöe de Reca, A.F. Craievich, *Journal of Applied Crystallography*, **38**, 867 (2005).
- 11- I.O. Fábregas, R.O. Fuentes, D.G. Lamas, M.E. Fernández de Rapp, N.E. Walsöe de Reca, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, R.J. Prado, R.P. Millen, M.L.A. Temperini, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 7863 (2006).
- 12- D.G. Lamas, A.M. Rosso, M. Suarez Anzorena, A. Fernández, M.G. Bellino, M.D. Cabezas, N.E. Walsöe de Reca, A.F. Craievich, *Scripta Materialia*, **55**, 553 (2006).
- 13- I.O. Fábregas, "Fases metaestables y nuevas propiedades en materiales nanoestructurados basados en  $ZrO_2$  - Aplicaciones en celdas de

combustible de óxido sólido”, Tesis de Doctorado en Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2008). Director: Dr. D.G. Lamas.

14- I.O. Fábregas, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, R.J. Prado, *Journal of Applied Crystallography*, **41**, 680 (2008).

15- L.M. Acuña, R.O. Fuentes, D.G. Lamas, I.O. Fábregas, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich, *Powder Diffraction*, **23**, S70 (2008).

16- L.M. Acuña, D.G. Lamas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, R.J. Prado, *Journal of Applied Crystallography*, **43**, 227 (2010).

17- M.G. Bellino, “Celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia: materiales avanzados y nuevos diseños”, Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2007). Director: Dr. D.G. Lamas.

18- M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Advanced Functional Materials*, **16**, 107 (2006).

19- M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Advanced Materials*, **18**, 3005 (2006).

20- M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 4537 (2008).

21- M.G. Bellino, J.G. Sacanell, D.G. Lamas, A.G. Leyva, N.E. Walsøe de Reca, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 3066 (2007).

22- J. Sacanell, A.G. Leyva, M.G. Bellino, D.G. Lamas, *Journal of Power Sources*, **195**, 1786 (2010).

23- D.G. Lamas, M.D. Cabezas, I.O. Fábregas, N.E. Walsøe de Reca, G.E. Lascalea, A. Kodjaian, M.A. Vidal, N.E. Amadeo, S.A. Larrondo, *ECS Transactions*, **7**, 961 (2007).

24- M.G. Zimicz, P.M. Abdala, M.D. Cabezas, I.O. Fábregas, S.A. Larrondo, P. Nuñez, D.G. Lamas, *11th Conference on Advanced Materials ICAM 2009 - VIII Encontro SBPMat*, Río de Janeiro, Brasil (2009).

# *Capítulo 2*

---

## **Antecedentes**

---

En las últimas décadas, el extraordinario avance tecnológico producido en el campo de las SOFCs ha tenido como disciplina protagonista a la Ciencia de Materiales, la cual a su vez se ha visto generosamente nutrida de nuevos conceptos y métodos. Desde ya, el aporte ha sido interdisciplinario y los investigadores se han apoyado en conocimientos de ingeniería, electroquímica, catálisis, etc.

El desarrollo de un material para electrolito de alta conductividad iónica es un punto clave para aumentar la eficiencia y reducir la temperatura de operación de las SOFCs. Entre los principales materiales que han mostrado potencialidad en esta aplicación, se encuentran los cerámicos de circonia dopada con escandia,  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Para comprender la funcionalidad de estos materiales, es fundamental conocer los principios en los que se basan las SOFCs, cuáles son las características del transporte iónico y su estrecha relación con la estructura cristalina y la microestructura de estos materiales. Presentaremos, por lo tanto, las características básicas de las SOFCs y los requerimientos y antecedentes en el desarrollo de electrolitos sólidos, principalmente de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ .

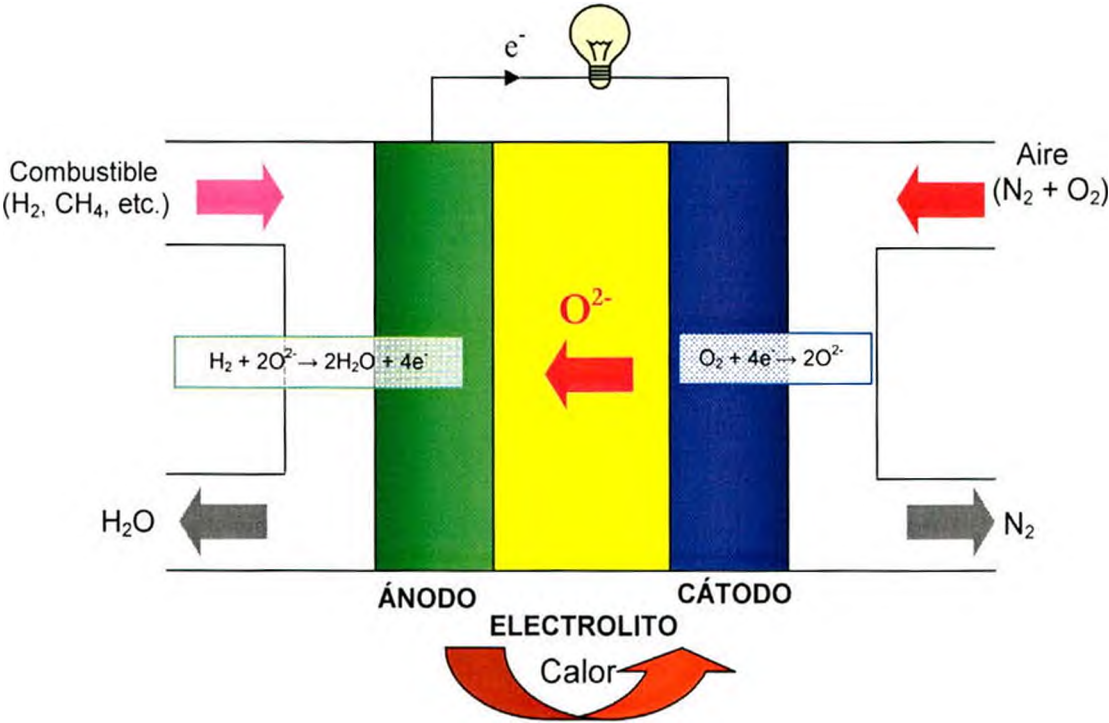
La potencial aplicación de materiales nanoestructurados o de grano fino en los componentes de las SOFCs y su motivación serán presentados como marco en el que se inserta la presente tesis. La reingeniería de la micro/nanoestructura de los materiales existentes puede proveer mejoras sustanciales en las propiedades de los mismos. Actualmente, esta temática novedosa está siendo ampliamente desarrollada en el grupo de investigación donde se desarrolló este trabajo.

## **2.1 SOFCs: fundamentos y desafíos**

### **2.1.1 Funcionamiento**

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten eficientemente la energía química de los combustibles, generalmente gaseosos, en electricidad. Si bien se han desarrollado diferentes tipos de celdas de combustible, en todas ellas los componentes básicos son: ánodo, cátodo y electrolito.

En las SOFCs, el electrolito es un óxido que tiene la propiedad de conducir iones  $O^{2-}$  a altas temperaturas. La Figura 2.1 muestra un esquema del funcionamiento de una SOFC. En el ánodo se oxida el combustible (hidrógeno o algún hidrocarburo, como metano, gas natural, biogás, etc.) generándose electrones, que circulan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde son consumidos en el proceso de reducción del oxígeno. Los iones  $O^{2-}$  generados en el cátodo son transportados a través del electrolito hacia el ánodo, cerrando el circuito.



**Figura 2.1:** Esquema de funcionamiento de una SOFC.

Para obtener suficiente potencia se realizan apilamientos de celdas interconectadas entre sí, conocidos como "stacks" de celdas. La aplicación a la que sea destinada la celda determina la potencia requerida de la misma y en función de esto el número de celdas que deberán ser interconectadas. Esta habilidad de interconectar celdas introduce mayor complejidad ya que se requiere un material apropiado para la interconexión de las celdas y un diseño apropiado para proveer aire y combustible a la misma. Existe una basta bibliografía en estos temas donde pueden encontrarse más detalles e información general al respecto [1-4].

### **2.1.2 Una alternativa energética eficiente**

La eficiencia de estos dispositivos es muy superior al de las plantas térmicas existentes, lo que las hace una tecnología atractiva para la generación de energía eléctrica. Además, producen emisiones de contaminantes nulas o muy bajas, dependiendo del combustible utilizado. Aunque cuando se usan combustibles fósiles (como metano o gas natural) se produce  $\text{CO}_2$ , su alta eficiencia hace que las cantidades emitidas sean muy inferiores a las de los sistemas de combustión interna. Además, no emiten óxidos de nitrógeno o monóxido de carbono como estos últimos.

Una característica destacable de este tipo de celdas es la versatilidad de combustibles que pueden utilizarse, siendo operables con  $\text{H}_2$  o con diferentes hidrocarburos. Si bien la utilización de  $\text{H}_2$  es ventajosa desde el punto de vista ambiental, este combustible es aún muy costoso y su almacenamiento aun no ha sido completamente resuelto. Por otro lado, nuestro país posee importantes reservas de gas natural, principalmente en la Patagonia, el cual se podría utilizar para alimentar las celdas.

Al no presentar partes móviles, las SOFCs no producen ruido ni requieren un excesivo mantenimiento por no sufrir desgaste mecánico. La ausencia de ruido permite que se puedan colocar en un lugar muy próximo al que se consume la energía eléctrica, existiendo la capacidad de realizar diseños a medida debido a su gran modularidad.

El potencial uso de estos dispositivos es innumerable. Por ejemplo, ofrecen la posibilidad de proveer de energía eléctrica en forma ininterrumpida a regiones alejadas de las redes de distribución eléctrica, desde pueblos fronterizos, hasta pozos petrolíferos o reservas mineras. En el área militar, se consideran una interesante solución para los requerimientos de plantas móviles de generación eléctrica.

### **2.1.3 SOFCs convencionales de alta temperatura**

Las celdas convencionales de alta temperatura utilizan circonia estabilizada con itria (YSZ, generalmente con una composición de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) como electrolito, un material compuesto de Ni e YSZ como ánodo y el cátodo es usualmente una manganita, por ejemplo  $(\text{La};\text{Sr})\text{MnO}_3$ . Para interconectar varias

celdas en stacks, se utilizan cromitas de lantano dopadas con elementos alcalino térreos ( $\text{LaCrO}_3$  dopada con Sr, Ca o Mg).

Esta combinación de materiales ha provisto hasta ahora el mejor desempeño, a pesar de las exigentes condiciones de operación de las SOFCs, y requieren temperaturas entre 900 y 1000°C para alcanzar una performance adecuada [1-3]. Estas condiciones generan altos costos y tiempos de vida limitados de algunos componentes de la celda. Por este motivo, es importante reducir las temperaturas de operación de los dispositivos.

Actualmente, compañías como Siemens Westinghouse, Mitsubishi Heavy Industries, Tokyo Gas Co. Ltd., Sulzer Hexis y Versa Power Systems, están invirtiendo en desarrollo y optimización de SOFCs de alta temperatura.

#### **2.1.4 SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs)**

Uno de los desafíos más importantes para lograr un uso amplio de esta tecnología es la disminución de la temperatura de operación de los dispositivos, motivado por la necesidad de reducir las restricciones de materiales y costos, mejorando la durabilidad de los componentes y ampliando la aplicación y versatilidad de los mismos. Por ejemplo, se podría utilizar un material de interconexión metálico en lugar de los costosos materiales basados en cromitas de lantano. Las SOFCs que operan a temperaturas entre 600 y 800°C son denominadas "SOFCs de temperatura intermedia" (IT-SOFCs).

La performance de la celda disminuye exponencialmente si decrece la temperatura y, además, la temperatura mínima de operación de una SOFC depende de la resistencia total de la celda. Por lo tanto, es crítico desarrollar nuevos materiales de alta conductividad iónica entre 600 y 800°C, o bien rediseñar los ya conocidos para cumplir esta misión.

Como material primario, un electrolito con alta conductividad iónica, buena resistencia mecánica y compatibilidad con electrodos de alta eficiencia es esencial para conseguir operar a menor temperatura. Se han propuesto diferentes materiales, como los cerámicos basados en ceria ( $\text{CeO}_2$ ), los galatos de lantano y la circonia dopada con escandia ( $\text{ScSZ}$ , típicamente con composiciones de  $\text{ZrO}_2$ -8 a 12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) [4-6]. Este tema se ampliará más adelante.

En cuanto a los cátodos para temperatura intermedia, la literatura propone varios materiales con estructura tipo perovskita que presentan conducción mixta, es decir que conducen simultáneamente por iones  $O^{2-}$  y por electrones. Entre los más importantes se encuentran los basados en cobaltitas y cobalto-ferritas como:  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  (LSC),  $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$  (SSC) o  $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (BSCF) [4].

En el caso del ánodo, se presenta el problema de que, si se quiere utilizar metano u otro hidrocarburo como combustible, se requiere de altas temperaturas para el reformado interno del mismo (extracción del  $H_2$  del combustible en el propio ánodo de la celda). Las investigaciones en la búsqueda de un mecanismo alternativo que pueda ser eficiente a temperaturas intermedias se basan en la obtención de materiales que permitan la oxidación directa de hidrocarburos. Entre los materiales para ánodo más estudiados, se destacan los basados en ceria ( $CeO_2$ ), que permiten una reacción directa de los iones  $O^{2-}$  con metano y otros hidrocarburos [7]. Los materiales basados en  $CeO_2$  también son conductores mixtos en atmósfera reductora, debido a la reducción parcial de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ .

Por lo tanto, existen importantes desafíos en lo que respecta a todos los componentes de una SOFC. Sin embargo, la resistencia limitante se presenta mayormente en el electrolito. Además, un electrolito con mayor conductividad iónica proveería eventualmente menor resistencia en la interfaz electrodo/electrolito, dependiendo por supuesto de la compatibilidad con los materiales de ánodo y cátodo.

Esta tesis ha sido principalmente enfocada al estudio y desarrollo de un material de alta conductividad iónica para ser utilizado como electrolito en IT-SOFCs.

## **2.2 Electrolitos para IT-SOFCs**

### **2.2.1 Requerimientos generales para el electrolito**

Para el funcionamiento de las SOFCs es esencial la existencia de un electrolito sólido que permita la difusión de los iones óxido desde el cátodo al ánodo, donde participan en la oxidación electroquímica del combustible. Las especiales condiciones de trabajo hacen que exista una serie de requisitos que condicionan la elección del material.

Evidentemente, la propiedad más importante de un candidato a electrolito es que posea una alta conductividad iónica. Al mismo tiempo su conductividad electrónica debe ser muy baja o nula para no disminuir la eficiencia de la celda.

El cerámico que actúa como electrolito debe ser estanco a los gases que actúan como combustible y oxidante, por lo que debe poseer un alto grado de densificación, mayor al 95%.

Comúnmente es el soporte físico de la monocelda, por lo que son importantes las consideraciones en cuanto a fragilidad, coeficiente de dilatación y comportamiento mecánico.

Por otra parte, el electrolito debe tener alta estabilidad en atmósferas oxidante y reductora, ya que el mismo está en contacto con los gases presentes en el ánodo y en el cátodo. Al mismo tiempo, debe presentar baja reactividad química frente a los materiales de ambos electrodos.

### **2.2.2 Electrolitos de alta conductividad iónica**

Hasta el presente, han existido dos tendencias en la investigación y desarrollo de electrolitos para IT-SOFCs.

La primera aproximación se realizó reduciendo las resistencias óhmicas de los electrolitos sólidos por la simple reducción del espesor del electrolito. Esto llevó a la propuesta de SOFCs soportadas en el ánodo y al desarrollo de películas delgadas para el electrolito [8]. Sin embargo, este desarrollo está experimentando ciertos problemas porque, una vez que el espesor está por debajo de 10  $\mu\text{m}$ , es difícil alcanzar mayores reducciones de las resistencias adelgazando aún más el material. Además, electrolitos demasiado delgados suelen dar lugar a defectos mecánicos.

La segunda propuesta para reducir la resistencia del electrolito fue el desarrollo de nuevos materiales de alta conductividad iónica, siendo más efectivos para aplicación a menores temperaturas. Han habido gran cantidad de investigaciones en materiales tipo fluorita basados en circonia o en ceria, como así también de otras estructuras como del tipo perovskita para su aplicación en IT-SOFCs [4-6]. Los electrolitos de YSZ, utilizados a altas temperaturas, presentan una conductividad de aproximadamente  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $1000^\circ\text{C}$ . Para

operar a menor temperatura se espera alcanzar una conductividad similar a temperaturas entre 600 y 800°C.

Entre los materiales de  $\text{ZrO}_2$ , los cerámicos de ScSZ poseen la mayor conductividad iónica ( $\sim 0,3 \text{ s.cm}^{-1}$  a 1000°C) en un amplio rango de presiones parciales de  $\text{O}_2$ . Poseen además las excelentes características mecánicas de los materiales basados en  $\text{ZrO}_2$  y se ha demostrado que son compatibles con cátodos de cobaltitas y cobalto-ferritas [4]. Uno de los problemas de estos materiales es que, para temperaturas inferiores a aproximadamente 600°C, presentan fases de estructura romboédrica de baja conductividad iónica. Además, la síntesis de polvos homogéneos, necesarios para la preparación del electrolito, presenta dificultades. Otro desafío es la reducción de la temperatura y el tiempo de sinterizado de estos materiales [4,6,8,9].

Para aplicaciones a temperaturas intermedias, se están investigando también otros materiales que presentan estructura tipo fluorita. Se trata de los derivados del óxido de cerio (ceria),  $\text{CeO}_2$ , que presentan una mayor conductividad iónica que la YSZ en ese rango de temperaturas. La  $\text{CeO}_2$  se utiliza dopada con diferentes cationes trivalentes como  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{3+}$ , siendo los dos primeros los candidatos más promisorios, es decir ceria dopada con gadolinia, GDC, y ceria dopada con samaria, SDC. Entre los principales inconvenientes de estos electrolitos hay que mencionar que, a temperaturas superiores a 600°C y en ambientes reductores, el  $\text{Ce}^{4+}$  se reduce a  $\text{Ce}^{3+}$  dando lugar a conducción electrónica, lo cual disminuye la eficiencia de la celda. Además, esto produce una expansión de la red cristalina, lo cual pone en peligro la estabilidad mecánica del dispositivo [4,6,11,12].

Entre los materiales tipo perovskita, el galato de lantano ( $\text{LaGaO}_3$ ) dopado es el material que presenta mejores propiedades. La composición óptima según la literatura es la perovskita  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$ , (LSGM). Las desventajas de estos materiales incluyen la posible reducción y volatilización del óxido de galio y la formación de fases no deseadas, además del alto costo del galio y una importante reactividad con electrodos tipo perovskita o ánodos metálicos como los que contienen Ni [2,4,6,13].

También se han propuesto otros materiales para electrolito de IT-SOFCs, entre los que se encuentran ciertas soluciones sólidas como fases BIMEVOX ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ), brownmilleritas ( $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ), apatitos ( $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm\delta}$ ), etc. Sin embargo,

los materiales basados en circonia siguen siendo aceptados como los mejores candidatos para las SOFCs debido a su elevada conductividad iónica, muy alta estabilidad en atmósferas tanto reductoras como oxidantes y excelentes propiedades mecánicas. Estos atributos no son reunidos por los demás materiales propuestos hasta el momento. Por esta razón, los electrolitos de ScSZ son promisorios candidatos a ser utilizados en IT-SOFCs. Sin embargo, como ya mencionamos, existen algunos inconvenientes que deben ser resueltos.

Otra propuesta para alcanzar materiales de alta conductividad iónica ha sido llevada a cabo por algunos investigadores que estudiaron la relación entre la microestructura y la conductividad iónica en electrolitos convencionales o en los nuevos propuestos. Por ejemplo, se han encontrado aumentos importantes en la conductividad iónica de películas delgadas nanoestructuradas de YSZ y GDC y en películas gruesas de GDC y ceria dopada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YDC) [14-18]. Además, la adición de Co ha provocado mejoras en la conductividad de materiales basados en  $\text{CeO}_2$ , permitiendo disminuir las temperatura de sinterizado [3]. Estos trabajos abren un nuevo camino en la búsqueda de materiales de alta conductividad iónica modificando su micro/nanoestructura e implican un esfuerzo en desarrollar métodos de obtención de electrolitos densos nanoestructurados.

### **2.2.3 Electrolitos de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ : antecedentes y estado actual**

De acuerdo a diversos estudios acerca de la conductividad iónica de materiales basados en  $\text{ZrO}_2$ , se sabe que los cerámicos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  poseen la mayor conductividad iónica. Este hecho se atribuye a que el  $\text{Zr}^{4+}$  y el  $\text{Sc}^{3+}$  presentan radios iónicos muy similares, lo que conduce a una menor tendencia a la asociación de las vacancias de oxígeno con los cationes dopantes (que causaría la formación de defectos complejos de baja movilidad), aumentando la movilidad de las vacancias y, por lo tanto, la conductividad iónica. Sin embargo, todavía se encuentran datos contradictorios en la literatura respecto de los valores de las entalpías de asociación de defectos [5,10]. Estos materiales son estables en atmósferas tanto oxidantes como reductoras y presentan conducción iónica pura.

Si bien no hay acuerdo total en la literatura respecto a la composición óptima que permite alcanzar las mejores propiedades eléctricas, las más altas

conductividades han sido observadas entre 8 y 12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [9,10,19,20]. Se han observado excelentes conductividades en cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , pero estos materiales presentan una degradación importante en tratamientos prolongados a  $1000^\circ\text{C}$  [19,20]. Esto ha sido atribuido a la dificultad para obtener cerámicos de fase puramente cúbica, para lo cual se necesitan altas temperaturas de sinterizado (superiores a  $1500^\circ\text{C}$ ). Badwal *et al.* encontraron que la menor degradación ocurre en materiales con contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  algo mayor a 9 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y la composición óptima se encuentra en  $\text{ZrO}_2$ -9,3 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [9]. Arachi *et al.* estudiaron la conductividad en soluciones sólidas de  $\text{ZrO}_2$  dopada con diferentes cationes ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) preparadas por co-precipitación, encontrando que las máximas conductividades son alcanzadas en  $\text{ZrO}_2$ -10 y 11 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [10]. Politova e Irvine acuerdan con estos resultados [21]. Seguramente, algunas diferencias entre los resultados de distintos autores se deben a distintos métodos de preparación de las muestras o pureza de las mismas y a dificultades en el control de la composición. Sin embargo, las conductividades informadas en la literatura son muy cercanas entre sí.

Hay un acuerdo general en que el principal problema de estos materiales es que los cerámicos con composiciones entre  $\text{ZrO}_2$ -9 y 15 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sufren una caída importante en la conductividad por debajo de  $500$ - $600^\circ\text{C}$ , lo cual es atribuido a una transformación de la fase cúbica de alta temperatura en una fase de estructura romboédrica, de muy pobres propiedades eléctricas [9,10,22]. El diagrama de fases de este sistema es complejo y muchos límites de fases continúan indeterminados. En los últimos años, diversos autores han dedicado sus esfuerzos a la determinación del diagrama de fases [23-25].

Hasta el momento, el mecanismo más estudiado para evitar (o reducir) el cambio de fases ha sido el co-dopado con otros óxidos, como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , siendo los dos primeros los más comunes [21,26-30]. Dependiendo de la proporción, el agregado de un segundo dopante provoca una disminución de la conductividad respecto a la  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$  cúbica, pero con la ventaja de estabilizar esta fase. Además, puede existir segregación del co-dopante, lo que provoca un cierto deterioro de las propiedades eléctricas.

Por otro lado, existen innumerables trabajos publicados respecto a retención de las fases tetragonal o cúbica por tamaño de cristalita o grano en materiales basados en  $\text{ZrO}_2$ , evitando la aparición de la fase monoclinica. Sin

embargo, sólo se encuentran unos pocos trabajos referidos a la supresión de las fases romboédricas por tamaño en  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y muy poco se ha discutido al respecto. Recientemente, Okamoto *et al.* encontraron que es posible la retención de la fase cúbica en cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de tamaño de cristalita pequeño, sinterizados por el método de "spark plasma" [31]. Sin embargo, la conductividad total a altas temperaturas está por debajo de la de los materiales sinterizados a mayor temperatura, lo cual se debe probablemente a que los materiales sinterizados a baja temperatura no poseen una densidad adecuada. Por lo tanto, queda claro que este mecanismo de retención de la fase cúbica debe ser explorado con mayor detalle.

Otro problema que se ha presentado en estos materiales, como ya se mencionó, es la dificultad en la fabricación de estos electrolitos. En general se requieren altas temperaturas para la densificación de los materiales de ScSZ [9,32,33]. Además, muchas rutas de síntesis conducen a polvos de ScSZ de baja homogeneidad en composición, por lo que es clave el desarrollo de rutas de síntesis que permitan obtener polvos de alta área específica, buenas propiedades de sinterizado y alta homogeneidad [4,20,34].

#### **2.2.4 Métodos de fabricación de electrolitos**

En las SOFCs soportadas sobre el electrolito, éste se constituye de una placa cerámica relativamente gruesa, ya que en él se basa la estabilidad mecánica de la celda. Para la obtención de cerámicos densos de  $\text{ZrO}_2$  dopada,  $\text{CeO}_2$  dopada u otros materiales se requiere un proceso de sinterizado a altas temperaturas, luego de la compactación del polvo inicial.

El método de estado sólido ó método cerámico es el utilizado tradicionalmente para la obtención de materiales cerámicos, el cual consiste en la mezcla de los óxidos por medio de una molienda y el posterior sinterizado a muy elevadas temperaturas y largos tiempos, para dar lugar a la difusión de los componentes. Es de esperar, por lo tanto, materiales de grano grande.

Alternativamente, en lugar de la mezcla macroscópica de óxidos en estado sólido, es conveniente utilizar polvos precursores que sean soluciones sólidas, lo que implica una mezcla a escala atómica de los componentes. Si dichos polvos

son nanoestructurados, tienen una sinterabilidad significativamente mayor y, por lo tanto, permiten reducir considerablemente la temperatura final del tratamiento.

Existen diferentes métodos de síntesis de polvos de circonia dopada, los cuales generalmente se basan en soluciones de sales en solventes adecuados (métodos por vía húmeda), aunque también pueden aplicarse métodos por reacción en fase vapor. Estos métodos permiten obtener polvos muy finos (en general nanocristalinos) y de alta reactividad. Los métodos que han sido más utilizados son: coprecipitación, método de citratos amorfos, sol-gel, complejamiento por polimerización (o 'liquid-mix'), gelificación-combustión, etc. Las características morfológicas de los polvos de partida son altamente dependientes de la ruta de síntesis y determinan la temperatura mínima a la cual puede ser sinterizado el material.

Los métodos de gelificación-combustión han sido utilizados en esta tesis para la obtención de soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Estos métodos consisten en la gelificación de sales de los metales de interés, generalmente nitratos, mediante el agregado de un combustible orgánico. Luego de la formación del gel, ocurre una reacción exotérmica redox entre los iones nitratos y el combustible, que da lugar a las nanopartículas. Finalmente, se debe realizar una etapa de calcinación para liberar al material de los residuos carbonosos. La reacción puede ser de mayor o menor violencia, dependiendo del combustible y del tipo de sales. Se han utilizado diferentes combustibles para producir polvos nanoestructurados por este método: ácido cítrico, glicina, urea, carbohidracida, etc. Además, variando el tipo de combustible se pueden obtener materiales con diferentes morfologías.

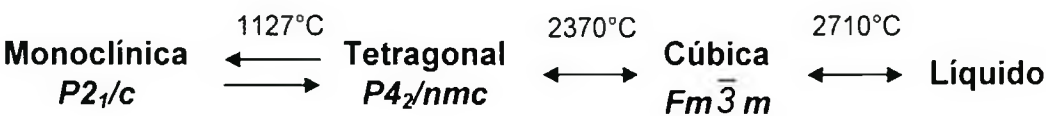
Entre las características más importantes de estos métodos se debe destacar que permiten obtener polvos de alta homogeneidad y excelente control de la estequiometría. Además, por su simplicidad y bajo costo, son cada vez más utilizados para producir diferentes nanomateriales. Durante la última década, en el Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO, CITEFA-CONICET) se han puesto a punto diferentes rutas de gelificación-combustión para la síntesis de diferentes polvos nanoestructurados, especialmente de soluciones sólidas basadas en  $\text{ZrO}_2$  [35-42].

## 2.3 Fases en sistemas binarios basados en $\text{ZrO}_2$

Las propiedades de los materiales basados en  $\text{ZrO}_2$ , entre ellas la conductividad iónica, dependen fuertemente de la estructura cristalina del material. Dentro de los polimorfos observados en estos sistemas, las estructuras cúbica y tetragonal son las que presentan mayores conductividades iónicas. Este hecho establece como fundamental el estudio de los diagrama de fases de estos materiales. Describiremos las características generales de estos sistemas y, en particular, del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ .

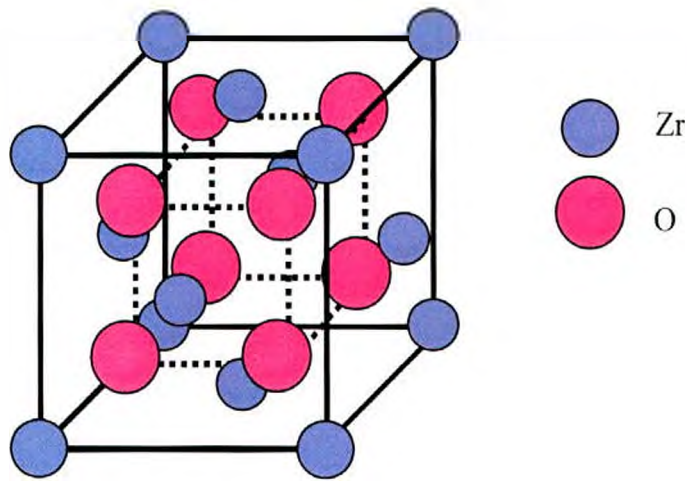
### 2.3.1 Fases de la $\text{ZrO}_2$ pura

El óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), conocido como circonia, a temperatura ambiente presenta una fase de estructura cristalina monoclinica. Este material presenta las siguientes transformaciones de fase entre la temperatura ambiente y su punto de fusión [25,43]:



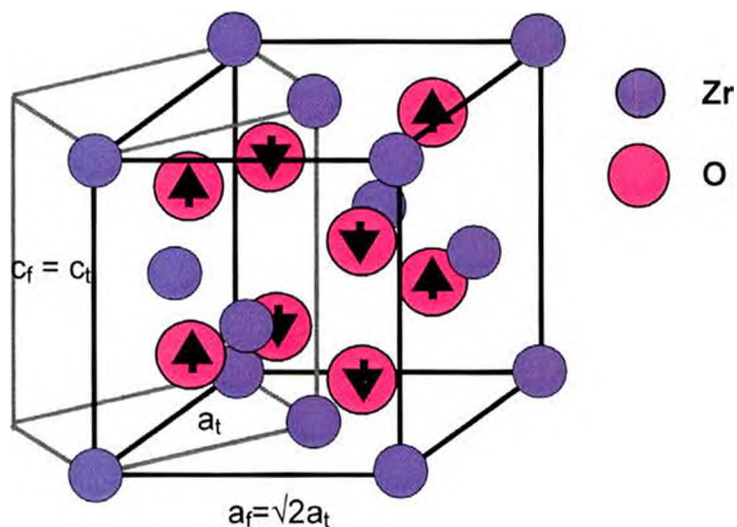
Las Figuras 2.2, 2.3 y 2.4 presentan elecciones simples de la celda unidad de las fases cúbica, tetragonal y monoclinica, respectivamente.

La fase cúbica de la circonia corresponde al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  y tiene una estructura cristalina de tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), donde los átomos de Zr están situados en los extremos de una celda cúbica centrada en las caras y los átomos de O se ubican a un cuarto en la dirección  $[111]$  y posiciones equivalentes por simetría (ver Figura 2.2). En esta estructura, los átomos de Zr están coordinados con ocho oxígenos equidistantes, como se muestra más adelante en la Figura 2.5. El parámetro de red es del orden de 5,08 Å. Si bien esta estructura es sólo estable a alta temperatura, la misma puede ser estabilizada con el agregado de óxidos aliovalentes y su parámetro de red varía según el tipo y cantidad de dopante.



**Figura 2.2:** Elección simple de la celda unidad de la fase cúbica de la circonia.

Como reportó Teufer en 1962 [44], la fase tetragonal corresponde al grupo espacial  $P4_2/nmc$ . Desde este descubrimiento, se ha establecido que la fase tetragonal de la circonia se puede describir en términos de una celda pseudo-fluorita en lugar de una celda tetragonal primitiva. Es decir, una celda similar a la fluorita, pero con un alargamiento en el eje  $c$  y los oxígenos desplazados a lo largo del eje  $c$  respecto de las posiciones ocupadas en la celda fluorita. En la Figura 2.3 se muestra la relación entre la celda tetragonal primitiva y la celda pseudo-fluorita [43].



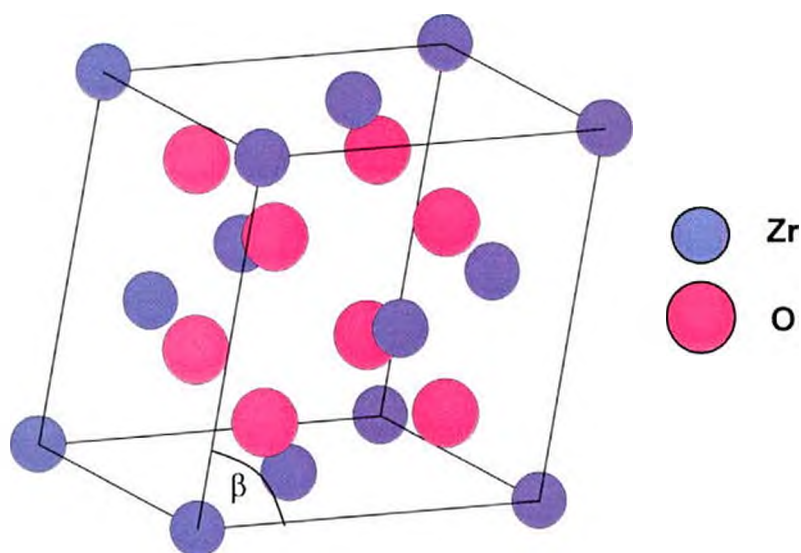
**Figura 2.3:** Representación esquemática de la estructura tetragonal. La celda unidad está representada mediante una pseudo-fluorita (líneas negras) y su relación con la celda tetragonal primitiva (líneas grises).

Como se observa en la Figura 2.5, en la fase tetragonal cada átomo de Zr está rodeado por ocho átomos de oxígenos, cuatro a una distancia de 2,065 Å formando un tetraedro aplanado y otros cuatro a una distancia de 2,455 Å formando un tetraedro alargado.

Además de la fase tetragonal de alta temperatura, designada como *t*, existen formas metaestables de la fase tetragonal, las cuales se describirán más adelante.

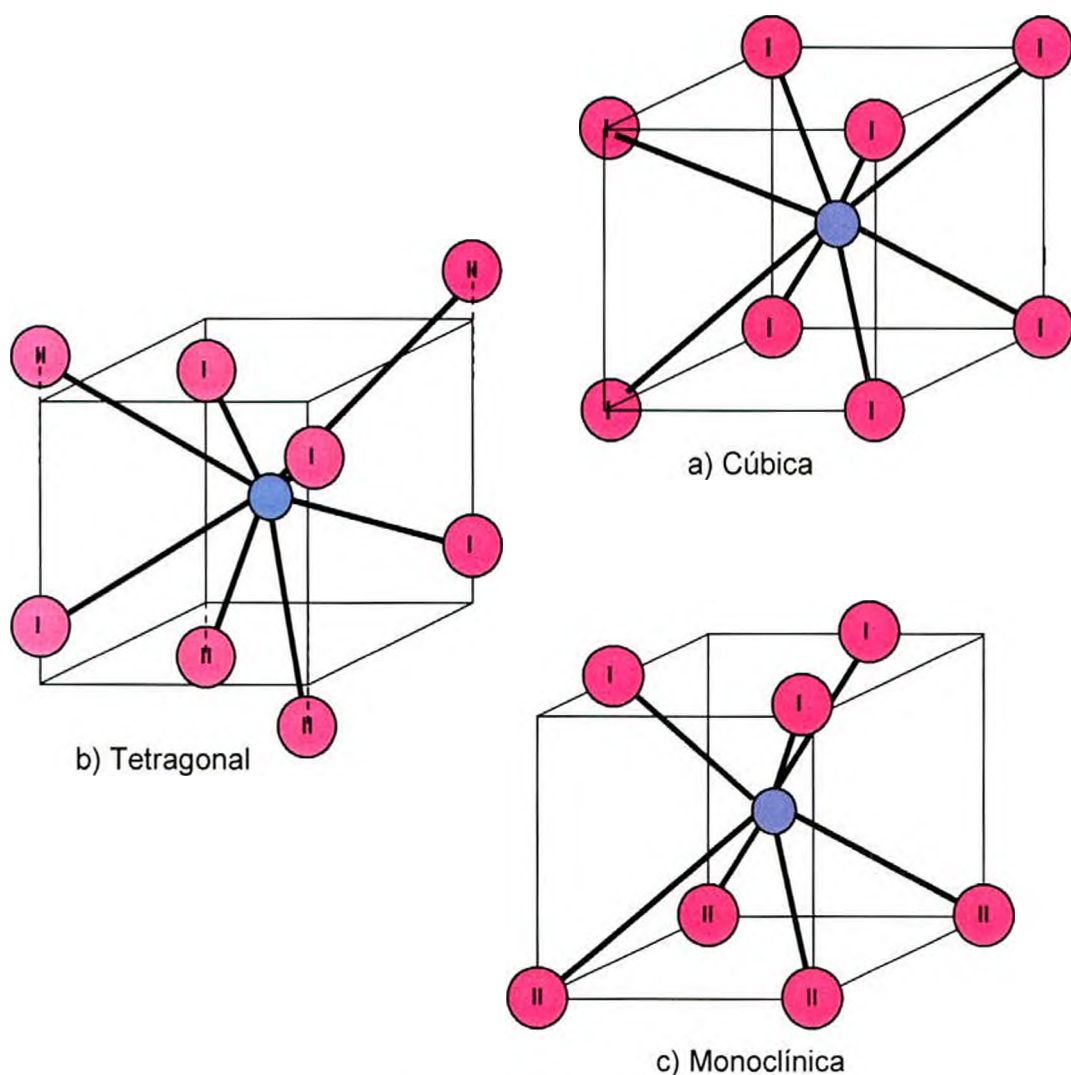
El parámetro de red,  $a_c$ , de la fase cúbica es cercano a los parámetros  $a_t$  y  $c_t$  de la fase tetragonal. Consecuentemente, es muy difícil diferenciar estas fases mediante técnicas de difracción de rayos X convencional, especialmente cuando se presentan mezclas de estos polimorfos.

La fase monoclinica corresponde al grupo espacial  $P2_1/c$ . Esta fase también puede ser interpretada como una distorsión de la fase cúbica tipo fluorita. En la Figura 2.4 se muestra una elección simple de la celda unidad de la fase monoclinica. En este caso, los átomos de Zr están coordinados con siete átomos de oxígeno (ver Figura 2.5).



**Figura 2.4:** Elección simple de la celda unidad de la fase monoclinica de la circonia.

En la Figura 2.5, se muestran los poliedros de coordinación del Zr para las estructuras cúbica, tetragonal y monoclinica. Se indican las posiciones de los oxígenos  $O_I$  y  $O_{II}$  en cada caso.



**Figura 2.5:** Poliedros de coordinación del Zr para las fases: a) cúbica, b) tetragonal y c) monoclinica.

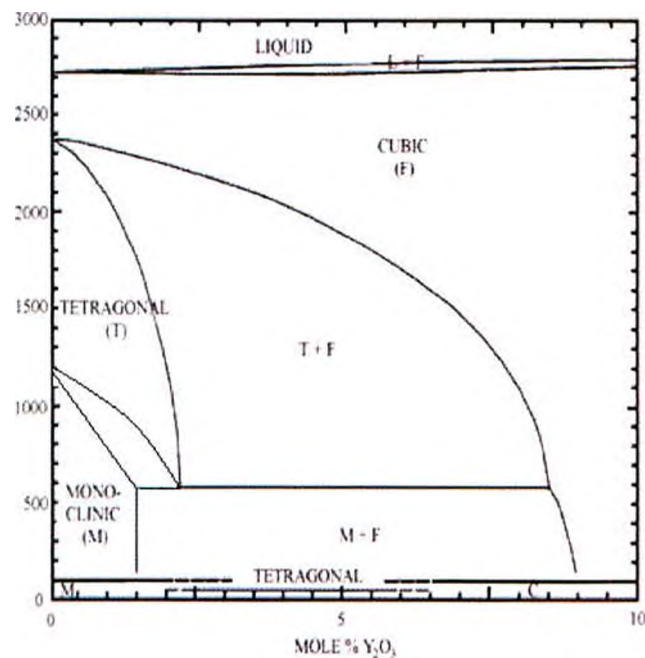
### 2.3.2 Diagramas de fases estables-metaestables de sistemas basados en $\text{ZrO}_2$

La fase cúbica puede ser estabilizada mediante el agregado de una variedad de óxidos, entre los que se encuentran:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , etc. Al mismo tiempo, esto produce un aumento en la concentración de vacancias y, por lo tanto (hasta una cierta concentración), un aumento en la conductividad iónica del material, lo que nos permite su uso como electrolito en las SOFCs.

Diversos autores han estudiado los diagramas de equilibrio en sistemas de  $\text{ZrO}_2$  con diferentes óxidos. Sin embargo, ha existido una gran discusión sobre los mismos, debido a dos características de estos sistemas: por una parte, existe una gran variedad de fases metaestables que pueden confundirse con las fases

estables y, además, es muy difícil llegar a las condiciones de equilibrio por debajo de 1200°C utilizando tratamientos convencionales [25].

En la Figura 2.6 se presenta el diagrama de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  propuesto por Scott, que es el más ampliamente aceptado para este sistema. Según este diagrama, la fase cúbica puede ser estabilizada a temperatura ambiente cuando el contenido de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es superior a 8 %molar [45].



**Figura 2.6:** Diagrama de equilibrio del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , propuesto por Scott [45].

Como se observa en este diagrama, y también ocurre en otros sistemas, la fase tetragonal sólo es estable a alta temperatura. Sin embargo, puede ser retenida en forma metaestable a temperatura ambiente en nanomateriales [43].

Se distinguen tres formas de la fase tetragonal, denominadas  $t$ ,  $t'$  y  $t''$ , todas ellas correspondientes al grupo espacial  $P4_2/nmc$ . La forma  $t$  es la fase de equilibrio del diagrama de fases y está restringida al límite de solubilidad que se predice en el mismo. Los cerámicos de fase tetragonal parcialmente estabilizada (mezcla de fases tetragonal y cúbica), PSZ, se obtienen, generalmente, por un tratamiento a alta temperatura en el campo tetragonal + cúbico o en el campo cúbico, en el que el tiempo de tratamiento y la velocidad de enfriamiento son variables críticas para retener la fase tetragonal a temperatura ambiente, en lugar de la monoclinica [43].

La fase t' es una fase metaestable a temperatura ambiente que compite con la mezcla de fases cúbica y tetragonal. Posee la misma composición que la fase cúbica de alta temperatura, ya que en general se la obtienen por una transformación displaciva de la fase cúbica, comúnmente en un enfriamiento rápido desde alta temperatura (quenching). Esta transformación displaciva, que da lugar a la formación de t', no es una transformación estándar del tipo martensítica. Al igual que la fase t, en la forma t' el parámetro de red c es mayor que el a (cociente axial  $c/a > 1$ ) y los oxígenos están desplazados alternativamente a lo largo del eje c. Sin embargo, el cociente axial  $c/a$  de la forma t' es menor que el de la fase tetragonal de equilibrio, t, del orden de 1,005 frente a 1,01-1,02 [43,46].

Se ha observado la existencia de una tercera forma de la fase tetragonal, que ha sido designada como t'', la cual posee un cociente axial  $c/a=1$  (como en la fase cúbica), pero los oxígenos están desplazados a lo largo del eje c respecto de sus posiciones ideales en la red fluorita. La forma t'', al igual que la t', se obtiene en forma metaestable y en general se observa para mayores concentraciones de dopante [25].

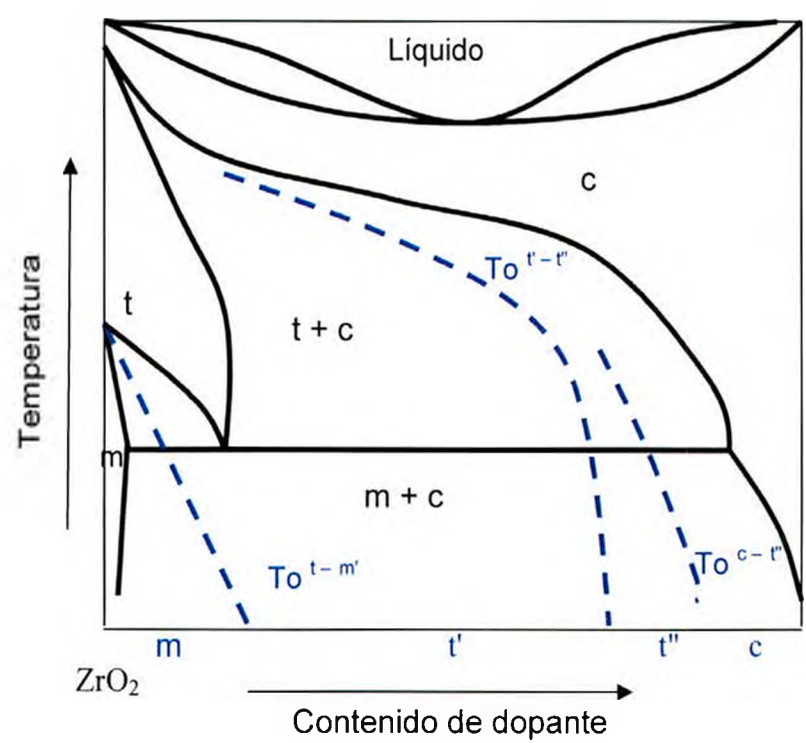
En la Tabla 2.1 se resumen en forma comparativa las principales características descriptas para las diferentes formas de la estructura tetragonal y la fase cúbica [25].

**Tabla 2.1:** Características comparativas de las formas t, t', t'' y la fase cúbica.

| Fase | Grupo espacial | Sistema    | Desplazamiento de los oxígenos | c/a   |
|------|----------------|------------|--------------------------------|-------|
| t    | $P4_2/nmc$     | Tetragonal | Sí                             | $> 1$ |
| t'   | $P4_2/nmc$     | Tetragonal | Sí                             | $> 1$ |
| t''  | $P4_2/nmc$     | Tetragonal | Sí                             | $=1$  |
| c    | $Fm\bar{3}m$   | Cúbica     | No                             | $=1$  |

Yashima y colaboradores han estudiado las transformaciones de fase sin difusión de cationes que llevan a la retención de fases metaestables a temperatura ambiente en sistemas de  $ZrO_2$  dopada con diferentes óxidos. Dichos autores lograron obtener soluciones sólidas homogéneas en composición que poseen estructura cúbica o tetragonal por fusión de los óxidos de partida seguido de un enfriamiento muy rápido. Las transformaciones sin difusión de cationes

entre las fases t'-t''-cúbica generalmente se presentan en un diagrama de fases estables-metaestables, como el esquematizado en la Figura 2.7. Dicha figura muestra un diagrama genérico, propuesto por Yashima y coautores, para sistemas basados en  $\text{ZrO}_2$  [25]. Las líneas negras representan los límites de un diagrama de equilibrio y las líneas en azul los límites para las transformaciones sin difusión de cationes.

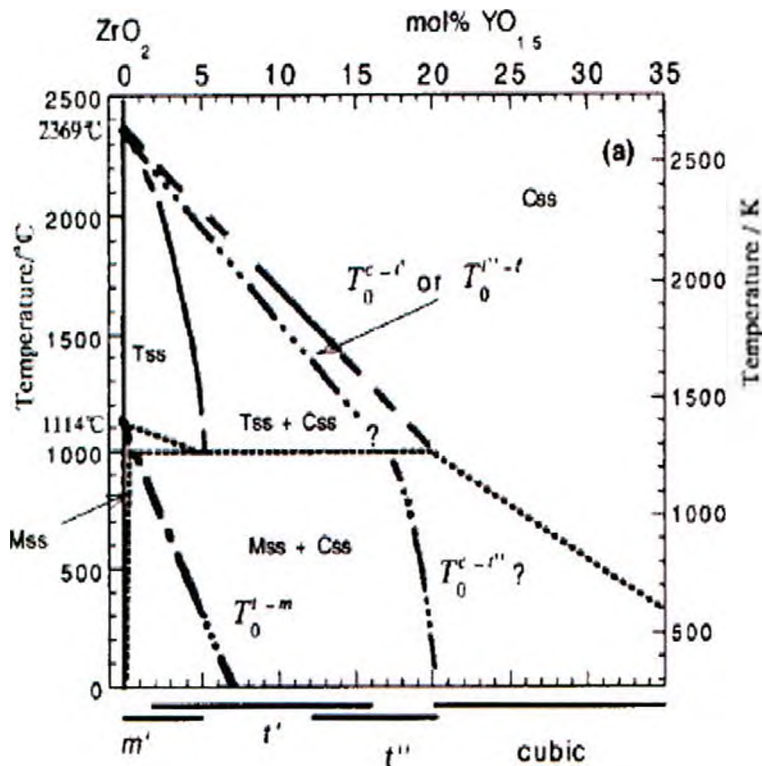


**Figura 2.7:** Diagrama de fases estables-metaestables propuesto por Yashima *et al.* [25].

En la Figura 2.8 se muestra el diagrama de fases estables-metaestables determinado por estos autores para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [25]. A temperatura ambiente, al aumentar el contenido de dopante, se observan las fases m', t', t'' y cúbica. En el caso de las transiciones a alta temperatura, estos autores no lograron distinguir entre la fase t'' y cúbica, y sus límites están dibujados en el diagrama como puntos inciertos.

Es importante destacar que en materiales nanoestructurados es posible obtener soluciones sólidas homogéneas en composición similares a las que se obtienen por enfriado rápido desde elevadas temperaturas: las formas metaestables de la fase tetragonal t' y t'' o la fase cúbica. De esta manera, estas

fases se pueden representar en diagramas de fases metaestables para sistemas nanoestructurados similares a los propuestos por Yashima *et al.* Sobre este tema nos referiremos más adelante.



**Figura 2.8:** Diagrama de fases estable-metaestables propuesto por Yashima *et al.* para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [25].

### 2.3.3 Aplicación de técnicas con radiación sincrotrón en materiales de $\text{ZrO}_2$

La diferenciación entre las diferentes formas tetragonales ( $t$ ,  $t'$  y  $t''$ ) y la fase cúbica es difícil de lograr mediante difracción de rayos X con equipos convencionales y en muchos trabajos estas fases han sido confundidas [25]. Los parámetros de red son muy cercanos entre sí, por lo que es necesario recurrir a reflexiones de alto ángulo para diferenciar y determinar los parámetros de red. La distinción se suele realizar mediante la medición con un alto tiempo de conteo por paso en la zona cercana a los picos  $(004)_t$  y  $(400)_t$  de la fase tetragonal. En el caso de la forma  $t'$ , la resolución de estas reflexiones es aún más difícil que en la forma  $t$ , ya que la relación  $c/a$  es menor.

Por otro lado, la forma  $t''$  es a menudo confundida con la fase cúbica, ya que la diferencia entre ambas está sólo vinculada a desplazamientos de los

oxígenos. El oxígeno posee un bajo factor de dispersión de rayos X y, por lo tanto, las intensidades de los picos asociados a desplazamientos de estos átomos son de muy baja intensidad. Muchos autores utilizaron difracción de neutrones y espectroscopía Raman para distinguir estas dos fases. La espectroscopía Raman tiene la limitación de no distinguir entre las diferentes formas tetragonales.

El problema de la identificación de las diferentes formas tetragonales y la fase cúbica se puede solucionar mediante el uso de difracción de rayos X con radiación sincrotrón [40-42,46,47]. Por su alto flujo de fotones, haz monocromático, alta resolución y la posibilidad de seleccionar la longitud de onda, esta técnica constituye una herramienta efectiva a la hora de caracterizar las fases presentes en los materiales basados en  $\text{ZrO}_2$ . Sin embargo, el acceso a esta técnica no es extensivo y pocos países disponen de este tipo de fuentes de rayos X, lo que ha limitado su uso. En el caso de materiales nanoestructurados, los difractogramas presentan picos muy anchos y la distinción de estas fases se ve aún más empañada. En este caso, la alta intensidad que provee un sincrotrón es de fundamental importancia [40].

Otra técnica con radiación sincrotrón que ha sido muy utilizada para analizar estos materiales es la espectroscopía de absorción de rayos X. Esta técnica nos permite caracterizar el orden atómico local en torno a un determinado elemento, por ejemplo Zr o algún catión dopante.

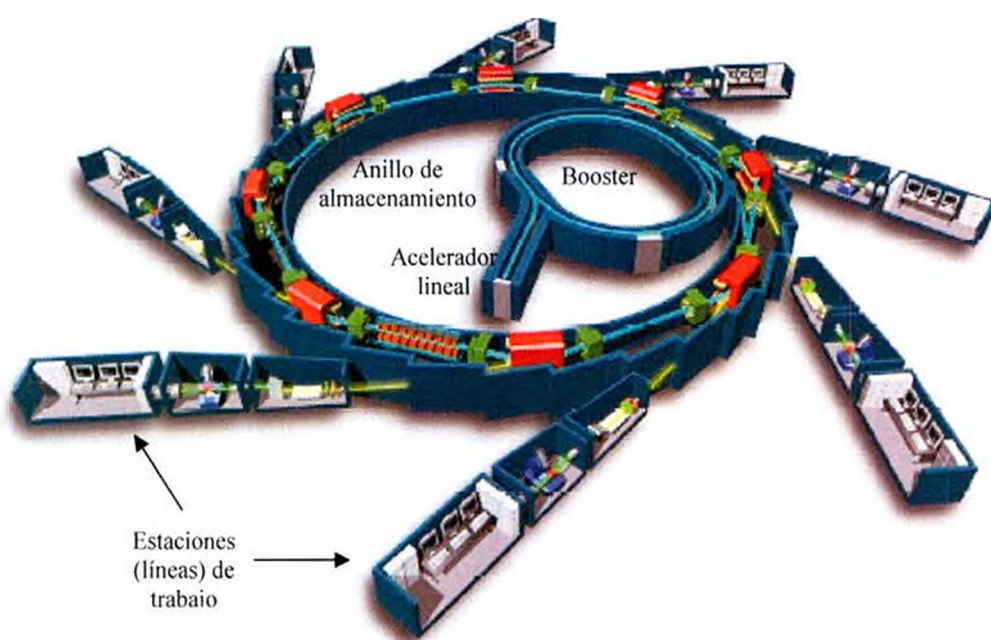
En el CINSO se han estudiado intensamente diversas soluciones sólidas nanoestructuradas basadas en  $\text{ZrO}_2$  utilizando radiación sincrotrón [40-42,47-50].

En general, un laboratorio de radiación sincrotrón ofrece un conjunto de técnicas muy amplio, que resulta idóneo en varios momentos del proceso de desarrollo de un material susceptible de tener aplicaciones tecnológicas.

La radiación sincrotrón es luz generada por partículas cargadas, aceleradas hasta velocidades ultra-relativistas, forzadas a seguir una trayectoria curva. Las partículas cargadas, habitualmente electrones, se mantienen durante horas formando paquetes que viajan a una velocidad extremadamente cercana a la de la luz (con energías del orden del GeV) en un "anillo de almacenamiento", que es un acelerador de partículas dedicado a la producción de luz sincrotrón.

Esta radiación se produce en los puntos del anillo en los que un campo magnético curva la trayectoria de los electrones, bien sea en las esquinas del polígono que da forma al anillo o en dispositivos de inserción que se colocan en

las secciones rectas y que son en la actualidad las fuentes de radiación sincrotrón más potentes. Un anillo tiene, por tanto, decenas de líneas de luz en las que se realizan simultáneamente distintos experimentos. La especificidad de cada línea de luz viene determinada tanto por la naturaleza de la fuente como por la óptica (focalización, colimación, monocromaticidad, resolución en energía, etc.). Además, las líneas de luz suelen estar equipadas con hornos, criostatos y otros implementos para variar las condiciones de medición. La Figura 2.9 muestra un esquema de un laboratorio de radiación sincrotrón.



**Figura 2.9:** Esquema de un laboratorio de radiación sincrotrón.

### 2.3.4 El sistema $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$

El diagrama de fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  presenta mayor complejidad que el del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , ya que se observa una mayor variedad de fases en la región rica en  $\text{ZrO}_2$  (1 a 20 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ). Si bien muchos autores han investigado este diagrama de fases, subsisten grandes discrepancias respecto a los límites de fases.

En contraste con otros sistemas, en éste la fase cúbica es sólo estable por encima de aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ , dependiendo de la composición. Al aumentar el contenido de dopante, en lugar de la fase cúbica, aparecen tres fases

romboédricas, las cuales son conocidas como  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ . Las estructuras cristalinas de estas fases están estructuralmente vinculadas entre sí y con la estructura tipo fluorita. Las mismas han sido descritas como distorsiones de la celda fluorita en las que ocurre un ordenamiento de vacancias y han sido identificadas con el grupo espacial  $R\bar{3}$ . En el caso de la fase  $\beta$ , su estructura cristalina permaneció sin ser completamente resuelta durante mucho tiempo. Finalmente, Wurst *et al.* determinaron que esta fase se puede describir mediante una supercelda cuyo volumen es 46,5 veces el volumen de la fluorita [51].

La transformación  $\beta$ -cúbica ha sido intensamente estudiada, definiéndose como una transformación de tipo martensítica que presenta histéresis entre el enfriamiento y el calentamiento [22,52,53]. Estas transformaciones van acompañadas de un cambio importante de volumen, el cual puede afectar seriamente la estabilidad mecánica del material.

Las propiedades eléctricas de estas fases de estructura romboédrica son muy pobres en comparación con las de las fases cúbica o tetragonal. La conductividad iónica se reduce órdenes de magnitud cuando se presentan las fases romboédricas [5,9]. La fase  $\beta$  es la que aparece comúnmente para las composiciones de mayor interés para IT-SOFCs.

Tanto la disminución en la conductividad como la variación en el volumen son características indeseables para el electrolito de una celda y esto ha impedido el uso de los cerámicos de ScSZ en IT-SOFCs.

Rhu *et al.* propusieron el diagrama de fases de equilibrio que se muestra en la Figura 2.10 [24]. Estos autores proponen la existencia de dos fases tetragonales  $\alpha_1$  y  $\alpha'_2$ . Posteriormente Sheu estableció que  $\alpha'_2$  es la fase metaestable  $t'$  [54]. Las fases  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  aparecen, según Rhu *et al.*, como fases de equilibrio [24].

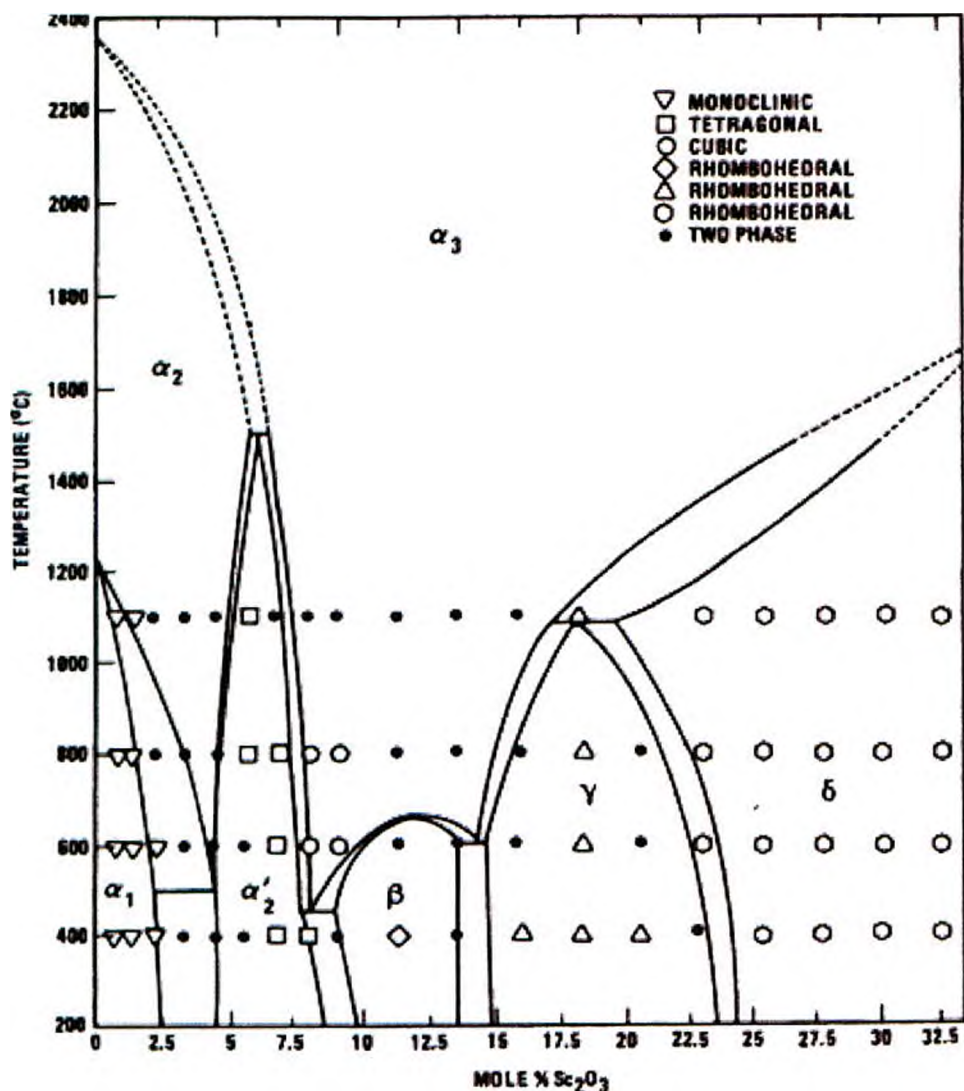
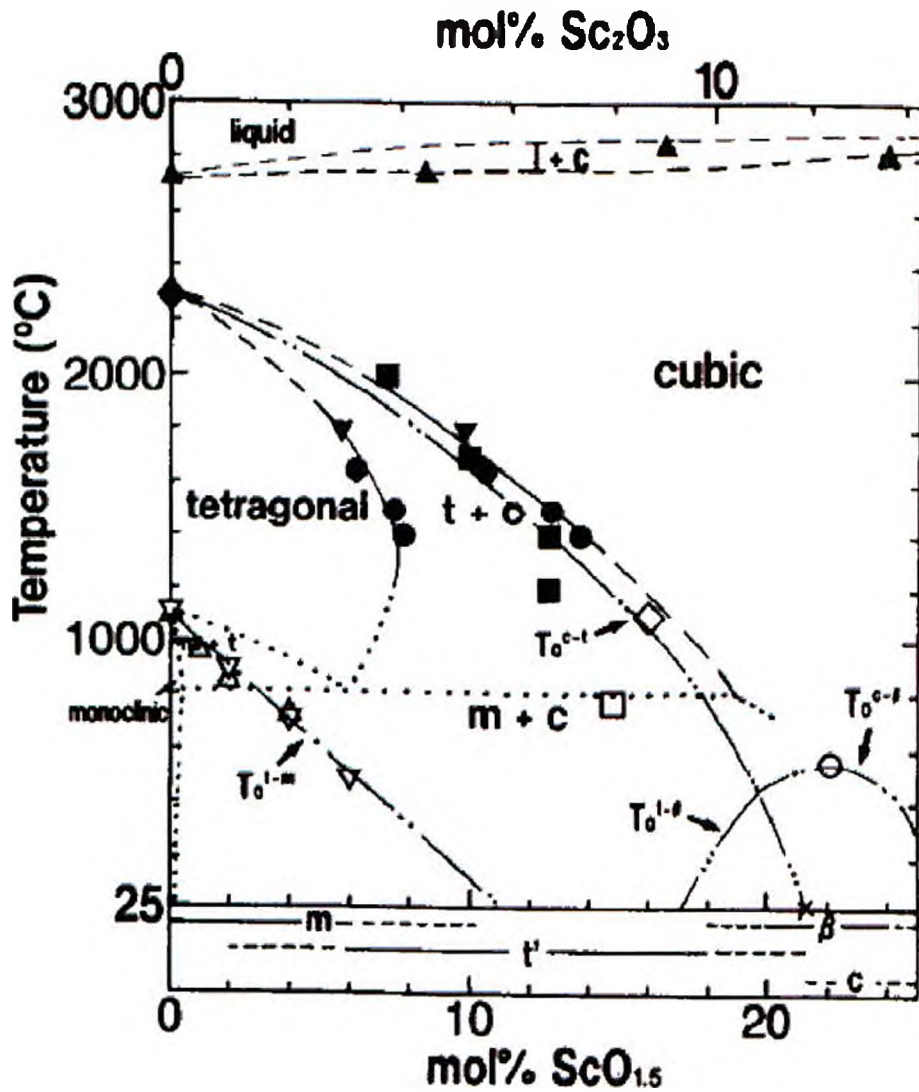


Figura 2.10: Diagrama de fases de equilibrio propuesto por Rhu *et al.* para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  [24].

Yashima y colaboradores propusieron un diagrama de fases estables-metaestables, el cual es presentado en la Figura 2.11 [25]. En el mismo aparecen los límites de fases de equilibrio  $[l/(l+c)]$ ,  $[(l+c)/c]$ ,  $[t/(t+c)]$ ,  $[(t+c)/c]$  etc. y límites de fases metaestables:  $T_0^{t-m}$ ,  $T_0^{t'-c}$ ,  $T_0^{c-\beta}$  y  $T_0^{\beta-c}$ . Estos autores investigaron la transformación sin difusión  $c\text{-}t'$  mediante difracción de rayos X, la cual ocurre reversiblemente a  $1083^{\circ}\text{C}$  en la solución sólida homogénea de  $\text{ZrO}_2\text{-}16\%$  molar  $\text{ScO}_{1.5}$  ( $\sim\text{ZrO}_2\text{-}8.5\%$  mol%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ). Por otro lado, es importante destacar que no observaron la presencia de la forma  $t''$ .



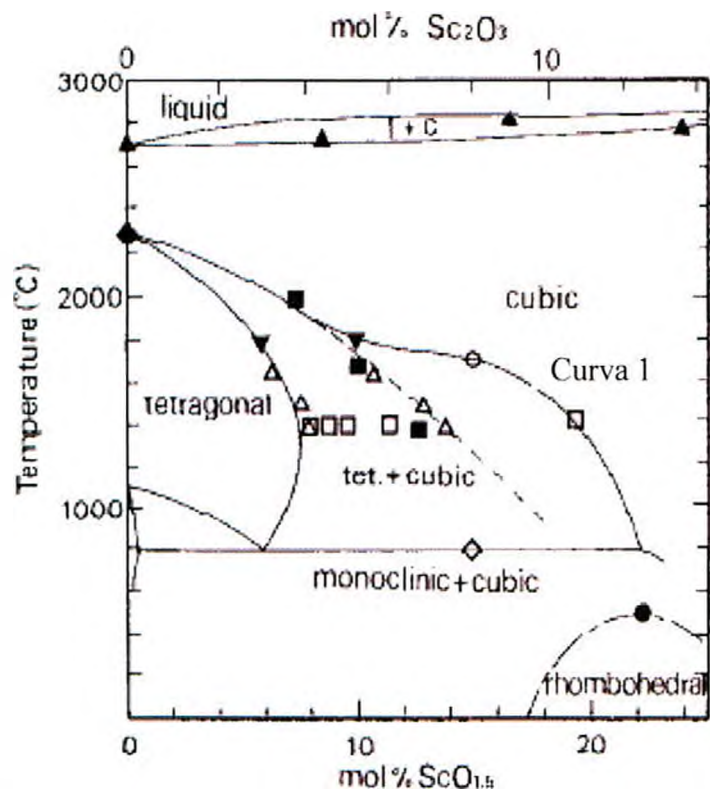
**Figura 2.11:** Diagrama de fases estables-metaestables propuesto por Yashima *et al.* para  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  [25].

Hirano y Kato sugirieron la posible existencia de un campo bifásico (tetragonal + cúbico) más amplio, como se muestra en la curva 1 del diagrama que se presenta en la Figura 2.12 [54].

Las informaciones anteriores muestran que las fases presentes en este sistema son fuertemente dependientes del método de preparación e historia del material, como ya se mencionó previamente.

Por otra parte, muy pocos autores han estudiado las fases presentes en materiales nanoestructurados. En la literatura encontramos el trabajo de Xu *et al.* [55], quienes estudiaron las fases presentes en polvos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  sintetizados por un proceso hidrotermal en presencia de urea mediante las técnicas de

difracción de rayos X convencional y espectroscopía Raman. Sin embargo, quedan aún muchos puntos por explorar.

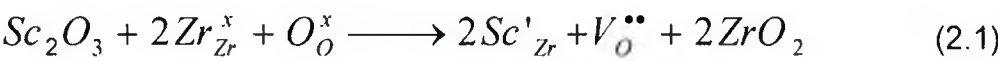


**Figura 2.12:** Diagrama de fases de equilibrio propuesto por Yashima *et al.* para  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y modificado por Hirano y Kato [54].

## 2.4 Mecanismos de conducción iónica

Las vacancias de oxígeno ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) en la red de  $\text{ZrO}_2$  son producidas mediante el dopaje con un catión divalente o trivalente ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.). El dopante ocupa posiciones sustitucionales en la red cristalina, ocupando los sitios del  $\text{Zr}^{4+}$  y creando defectos (vacancias de oxígeno) para mantener la neutralidad de carga.

En nuestro caso particular, utilizaremos  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  como dopante de  $\text{ZrO}_2$ . La reacción que da lugar a la formación de vacancias aniónicas (de  $\text{O}^{2-}$ ), utilizando la notación de Kröger-Vink, se describe de la siguiente manera:



En esta notación, se consideran neutras las cargas de los elementos que forman parte de la estructura inicial de  $\text{ZrO}_2$ , es decir, se considera que el  $\text{Zr}^{4+}$  y el

$O^{2-}$  en sus posiciones normales de la red tienen carga cero ( $Zr_{Zr}^x$  y  $O_O^x$  respectivamente). Al introducir  $Sc_2O_3$  en la estructura de  $ZrO_2$ , el  $Sc^{3+}$  ocupa la posición del  $Zr^{4+}$ . Esto se expresa como la introducción de un ion con carga negativa ( $Sc_{Zr}'$ ), respecto a la carga que corresponde a dicha posición. La presencia de dos cationes  $Sc^{3+}$  conduce a la eliminación de un anión  $O^{2-}$  de la estructura, o lo que es lo mismo, a la creación de una “vacancia de oxígeno” en ella ( $V_O''$ ), con carga efectiva positiva.

El mecanismo de transporte de los iones  $O^{2-}$  en este tipo de estructuras tiene lugar mayoritariamente a través de los defectos formados por las vacancias aniónicas en las mismas, por medio de un mecanismo de “salto” de los iones  $O^{2-}$  sobre dichas vacancias. Cuando se aplica un campo eléctrico sobre el material, los iones de oxígeno pueden ser transportados a lo largo del mismo, ocupando las posiciones de las vacancias de oxígeno, por lo que se considera que estas últimas son los portadores de la carga.

En general, la conductividad de cualquier especie química que presenta un material viene determinada por:

$$\sigma_i = z_i e [C]_i \mu_i \quad (2.2)$$

donde  $i$  representa a la especie química cargada que es transportada,  $z_i e$  representa la carga que posee,  $[C]_i$  representa la concentración de la misma, y  $\mu_i$  representa su movilidad.

Cuando el material presenta conductividad de diferentes especies químicas, la conductividad total del mismo viene representada por la suma de todas ellas. En el caso particular de un conductor mixto, que presente conductividad iónica y conductividad electrónica, la conductividad total del mismo viene indicada por:

$$\sigma = \sigma_{\text{iónica}} + \sigma_{\text{electrónica}} \quad (2.3)$$

Los materiales que estudiamos en esta tesis son conductores iónicos puros.

Debido a la baja movilidad que presentan los portadores de carga, los procesos de conducción de estos materiales necesitan ser térmicamente

activados, produciendo un aumento de la conductividad que sigue una ley de tipo Arrhenius.

Para obtener la máxima conductividad iónica, la cantidad de dopante debe ser optimizada. Un aumento en la concentración de vacancias, según la ecuación (2.2), provocaría un aumento en la conductividad. Sin embargo, un gran aumento en la concentración de vacancias puede producir una disminución en la conductividad debido a las interacciones electrostáticas vacancia-dopante, según las cuales las vacancias quedan atrapadas y no participan de la conducción, o alternativamente, las vacancias se pueden llegar a asociar entre sí dando lugar a la formación de clusters de movilidad reducida [5].

Generalmente, el fenómeno de asociación de vacancias es más apreciable a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas ya se ha vencido la barrera de disociación de los defectos y se puede considerar que todas las vacancias de oxígeno están libres y, por lo tanto, participan en el proceso de conducción iónica. Por ello, es necesario considerar estas dos situaciones que van a afectar al proceso de conducción a alta y baja temperatura.

Hasta aquí, mencionamos los mecanismos del transporte iónico en materiales tipo fluorita, considerando solamente el transporte a través de la estructura cristalina, que describe lo que ocurre en un monocristal. En electrolitos sólidos policristalinos el proceso de conducción es más complejo, ya que existen dos procesos de transporte iónico: en volumen (transporte dentro del grano) y en borde de grano (o intergranular, salto de grano a grano). La conductividad de volumen es característica del material y está descrita por los mecanismos mencionados anteriormente, los cuales dependen sólo de su estructura cristalina y de su composición química. Por otra parte, la conducción de borde de grano depende de su microestructura: densidad, tamaño medio de grano y distribución de tamaños, impurezas (normalmente son segregadas en el borde de grano y dificultan el transporte de los iones de grano a grano), etc. Ambos procesos siguen una ley de tipo Arrhenius en función de la temperatura [56,57].

El modelo de conducción más sencillo para materiales policristalinos se conoce como “modelo de capas de ladrillos” (“brick layer model”), que supone granos cúbicos separados por regiones delgadas que representan los bordes de grano [56,57]. Este modelo permite tener en cuenta, por lo tanto, el efecto de la microestructura en la conductividad. Generalmente, en materiales policristalinos

convencionales, el borde de grano produce un efecto altamente resistivo a bajas temperaturas. Esto es debido a dos contribuciones: (i) el efecto de las impurezas y (ii) un efecto intrínseco del borde de grano. Este último efecto ha sido interpretado en un modelo conocido como modelo de cargas espaciales, en el cual el borde de grano posee una distribución de vacancias diferente a la del grano. Esto da origen a una región empobrecida de vacancias la cual explica el efecto de resistivo.

Estos modelos explican bien el transporte de grano en materiales convencionales, los cuales son producidos a altas temperaturas obteniéndose granos relativamente grandes, de varios  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, para materiales de grano submicrométrico, se obtienen comportamientos diferentes. Se ha encontrado que la microestructura puede influir fuertemente en las propiedades eléctricas de estos conductores iónicos. Por lo tanto, su optimización y el estudio de los mecanismos que actúan son de fundamental importancia para la reingeniería de electrolitos de alta conductividad.

## **2.5 Nanomateriales para IT-SOFCs**

Los materiales nanoestructurados o nanomateriales han sido extensamente estudiados en las últimas décadas ya que pueden presentar propiedades cuantitativa y cualitativamente diferentes a la de los materiales clásicos microestructurados. Muchas de sus características los hacen de gran utilidad para diferentes aplicaciones. Sin embargo, el empleo de nanomateriales en SOFCs ha sido escasamente estudiado, principalmente porque la alta temperatura de trabajo que generalmente requieren estas celdas,  $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ , provocaría un importante crecimiento de grano en los materiales que la componen. Sin embargo, el uso de los mismos es factible en IT-SOFCs, que operan a  $500\text{-}800^{\circ}\text{C}$ . En el grupo de celdas de combustible de óxido sólido del CINSO, se ha realizado intensa investigación sobre el estudio de estos materiales para su utilización en IT-SOFCs.

Las principales líneas de investigación en relación al empleo de nanomateriales en IT-SOFCs son: la retención de fases metaestables de buenas propiedades eléctricas o catalíticas, el transporte iónico en electrolitos sólidos

nanoestructurados y la performance de electrodos (cátodo o ánodo) basados en conductores mixtos nanoestructurados de alta área específica.

### **2.5.1 Retención de fases en materiales nanoestructurados**

En diversos materiales nanoestructurados, se ha observado que los mismos pueden presentar una estructura cristalina completamente diferente a la de materiales convencionales microestructurados o de grano mayor. Los mecanismos físicos para esta retención de fases por tamaño de cristalita o de grano aún no están bien establecidos, si bien se cree la energía libre de superficie juega un papel muy importante [58,59].

Podemos citar como ejemplo el caso del  $\text{TiO}_2$ , que retiene la fase anatasa en el material nanocristalino en lugar de la fase estable rutilo. Otro ejemplo es el  $\text{BaTiO}_3$ , que presenta una fase de estructura cristalina tetragonal en nanoestructuras y otra cúbica en materiales microcristalinos [60].

Otro importante ejemplo es la retención de la fase tetragonal en materiales nanoestructurados basados en  $\text{ZrO}_2$ . Aunque se han realizado numerosos estudios sobre estos materiales, existen aún discrepancias y temas sin comprender, por lo que el mecanismo exacto de retención de esta fase sigue siendo objeto de intensa investigación.

En ausencia de dopantes, se ha logrado retener la fase tetragonal a temperatura ambiente, también en forma metaestable, en polvos nanocristalinos de tamaño de cristalita inferior a los 20 nm (en varios trabajos se informan tamaños críticos entre 20 y 30 nm [58,59,61,62]). Algunos autores afirman que también se puede retener la fase cúbica a temperatura ambiente sin introducir dopantes, para tamaños de cristalita extremadamente pequeños ( $< 10$  nm). Sin embargo, en dichos trabajos la fase cúbica no fue discriminada claramente de la fase tetragonal, ya que la identificación de las fases se realizó por difracción de rayos X con un difractómetro de laboratorio y, como ya se mencionó, es muy difícil distinguir ambas fases con esta técnica en el caso de materiales con tamaños de cristalita tan pequeños [47].

Con anterioridad a esta tesis doctoral, en el CINSO se estudió la estructura cristalina de nanomateriales cerámicos de  $\text{ZrO}_2$  puro y de soluciones sólidas de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  [40-42,47-50]. La dependencia de las fases

con el tamaño de cristalita y la composición ha conducido al estudio de diagramas de fases para materiales nanoestructurados y a la propuesta de diagramas de fases en función del tamaño de cristalita.

### **2.5.2 Conductores iónicos nanoestructurados**

Los cerámicos iónicos revisten gran interés tecnológico, no sólo por su uso como electrolitos en SOFCs, sino también en diferentes dispositivos electroquímicos como baterías, sensores de gases, bombas de oxígeno, reactores electroquímicos, etc. Cuando estos materiales se preparan como nanoestructuras pueden presentar propiedades de conducción notablemente diferentes a las del material microcristalino convencional. En los últimos años, el estudio del transporte iónico en conductores iónicos nanoestructurados ha atraído el interés de un gran número de investigadores. Estos materiales han sido llamados utilizando el término de "nano-iónicos" [63-66].

Un ejemplo de este fenómeno puede encontrarse en el incremento de la conductividad iónica observado en cerámicos nanocristalinos de  $\text{CaF}_2$ , la cual es órdenes de magnitud superior a la del material convencional microestructurado [63]. En los conductores por ion óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) empleados en las SOFCs, como los basados en  $\text{CeO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$ , persiste aún cierta controversia respecto al aumento de la conductividad iónica al reducir el tamaño de grano a escala nanométrica o submicrométrica. En películas delgadas nanoestructuradas de GDC y YSZ se ha encontrado que la conductividad de los mismos es uno o dos órdenes de magnitud superior a la conductividad de los materiales de microestructura convencional [14,15]. Recientemente, en nuestro grupo de investigación se han observado similares resultados, probablemente por primera vez, en cerámicos densos nanoestructurados de SDC e YDC preparados por sinterizado rápido a partir de polvos de alta área específica [16,17]. Por otra parte, algunos autores no observaron tal incremento en este tipo de materiales.

Una de las claves para resolver estos dilemas está en la adecuada obtención de los materiales de grano fino o nanométrico. Los factores que pueden afectar la conductividad son diversos: la presencia de impurezas, morfología del polvo de partida, densidad relativa del material obtenido, etc. Por lo tanto, se debe

prestar particular cuidado a estas variables cuando se va a estudiar un material nano-iónico.

El aumento de la conductividad iónica en nanomateriales puede ser explicado por el aumento de la fracción en volumen que ocupan los bordes de grano, que pueden ser caminos rápidos para la difusión de los iones debido a la alta difusividad que presentan los nanomateriales. Los bordes de grano son regiones altamente desordenadas con una elevada densidad de defectos y, por tanto, poseen intrínsecamente características adecuadas para una alta difusividad iónica.

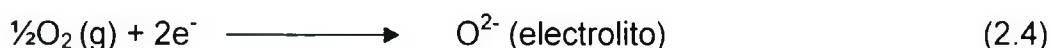
Las superficies o bordes que limitan los granos de un conductor iónico presentan una estructura de defectos muy diferentes a las del material cristalino del interior de un monocristal o del interior de un grano de tamaño convencional. Maier ha hecho un importante aporte al entendimiento de los mecanismos que actúan en los bordes y en las zonas cercanas a los bordes de grano mediante el modelo de cargas espaciales [57,64]. Las propiedades de estas zonas interfaciales dependen del tipo de material, método de preparación, presencia de impurezas y, además, pueden modificar drásticamente sus características por la cercanía entre ellas cuando los granos son suficientemente pequeños.

Esta área de investigación se encuentra en una etapa de crecimiento y, si bien aún no se han podido elaborar conclusiones generales que describan claramente su comportamiento, existen antecedentes que muestran una marcada diferencia de este tipo de materiales respecto de los microcristalinos convencionales. Por lo tanto, queda claro que hay mucho por explorar en estos temas, ya que un buen diseño de la micro/nanoestructura puede ser la clave para la mejor funcionalidad de estos materiales.

### 2.5.3 Nanomateriales para electrodos

En los electrodos de las SOFCs se producen las reacciones de reducción del oxígeno (cátodo) y oxidación del combustible (ánodo).

Los materiales para cátodo deben favorecer la reacción de reducción del oxígeno, es decir:



y, por lo tanto, deben tener alta conductividad electrónica, de modo de proveer los electrones necesarios en esta reacción. Dado que esta reacción se produce en los puntos de contacto triple [oxígeno/cátodo/electrolito], el cátodo debe ser poroso para permitir el acceso del  $O_2(g)$  a la interfaz [electrodo/electrolito].

La reacción de oxidación del combustible en el ánodo, para el caso de  $H_2(g)$ , es:

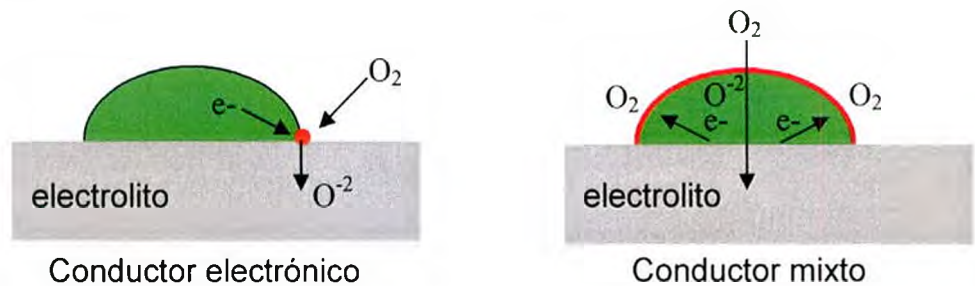


y también debe tener, como el cátodo, alta conductividad electrónica y porosidad.

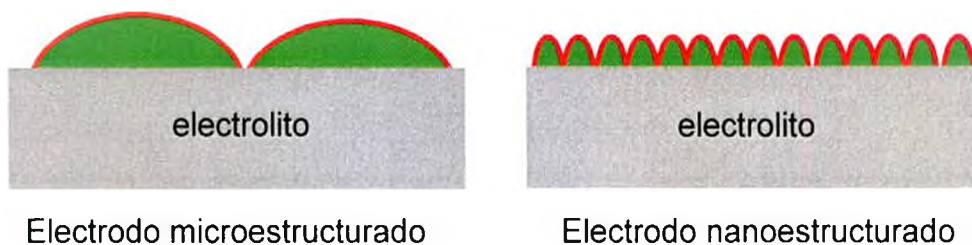
Tanto en el caso del cátodo como del ánodo, actualmente se estudian materiales de conducción mixta, es decir iónica y electrónica. Los conductores mixtos tienen gran interés porque la reacción de electrodo se puede producir en toda la superficie del mismo, a diferencia de lo que ocurre en el caso de conductores electrónicos, para los cuales dicha reacción ocurre sólo en los puntos de contacto triple [electrodo/electrolito/gas].

En la Figura 2.13 se esquematiza la diferencia entre un cátodo que es conductor electrónico y otro con conducción mixta. Es importante notar el mayor número de puntos de reacción en los conductores mixtos, lo cual es indicado en color rojo en la figura, ya que esto hace que la reducción del oxígeno sea más eficiente.

Es interesante considerar el caso de electrodos basados en conductores mixtos nanoestructurados de alta área específica. En este caso, se espera alcanzar una mayor performance en comparación con los materiales convencionales debido a que se tendrá un número mucho mayor de puntos de reacción. Esta característica es interesante tanto para ánodos como para cátodos. En la Figura 2.14 se esquematiza esta situación.



**Figura 2.13:** Esquema del proceso de reducción de  $O_2(g)$  en la interfaz cátodo/electrolito de una SOFC comparando conductores electrónicos y mixtos.



**Figura 2.14:** Esquema simplificado de los puntos de reacción en un electrodo de conductividad mixta comparando materiales microestructurados y nanoestructurados.

En el caso de conductores mixtos, al igual que en el caso de electrolitos, también es importante tener en cuenta que un aumento en la conductividad iónica de los materiales nanoestructurados mejoraría la performance del electrodo, ya que el transporte iónico en el mismo y en la interfaz electrodo/electrolito sería más eficiente.

Recientemente, investigadores de nuestro grupo de investigación han demostrado que es posible lograr cátodos de excelente performance a temperaturas intermedias basados en nanotubos de cobaltitas de La y Sr de alta área específica [67-69]. Nuestro grupo estudia también materiales para ánodo basados en conductores mixtos de GDC o  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  nanoestructurados [70,71].

## 2.6 Referencias bibliográficas

- 1- N.Q. Minh, T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier, Ámsterdam (1995).
- 2- J.C. Ruiz Morales, J.C. Vázquez, D. Marrero López, J. Peña Martínez, D. Pérez Coll, P. Núñez, C. Savaniu, S. Rodríguez Placeres, V.I. Dorta Martín, B. Vallesteros, "Pilas de Combustible de óxido sólido (SOFC)", Centro de la Cultura Popular Canaria, Tenerife (2008).
- 3- S.C. Singhal, K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", Elsevier Advanced Technology, Kidlington (2004).
- 4- A. Lashtabeg, S.J. Skinner, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 3161 (2006).

- 5- V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, **174**, 135 (2004).
- 6- S. M. Haile, *Acta Materialia*, **51**, 5981 (2003).
- 7- C. Suna, U. Stimming, *Journal of Power Sources*, **171**, 247 (2007).
- 8- J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **131**, 79 (2000).
- 9- S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, *Solid State Ionics*, **136-137**, 91 (2000).
- 10- Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai, *Solid State Ionics*, **121**, 133 (1999).
- 11- A. Atkinson, T.M.G.M. Ramos, *Solid State Ionics*, **129**, 259 (2000).
- 12- B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **129**, 95 (2000).
- 13- J.H. Kim, H.I. Yoo, *Solid State Ionics*, **140**, 105 (2001).
- 14- I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, *Solid State Ionics*, **136-137**, 1225 (2000).
- 15- T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, *Solid State Ionics*, **151**, 111 (2002).
- 16- M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsõe de Reca, *Advanced Functional Materials*, **16**, 107 (2006).
- 17- M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsõe de Reca, *Advanced Materials*, **18**, 3005 (2006).
- 18- M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsõe de Reca, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 4537 (2008).
- 19- M. Hirano, *Solid State Ionics*, **111**, 161 (1998).
- 20- D. Lee, I. Lee, Y. Jeona, R. Song, *Solid State Ionics*, **176**, 1021 (2005).
- 21- T. Politova, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, **168**, 153 (2004).
- 22- H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Journal of Applied Physics*, **91**, 6493 (2002).
- 23- H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 2885 (1998).
- 24- R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, V.A. Patel, *Journal of the American Ceramic Society*, **60**, 399 (1977).
- 25- M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1131 (1996).

- 26- Z. Wang, M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, *Materials Letters*, **59**, 2579 (2005).
- 27- C.J. Li, C.X. Li, H.G. Long, Y.Z. Xing, G.J. Yang, *Solid State Ionics*, **179**, 1575 (2008).
- 28- T. Ishii, T. Iwata, Y. Tajima, A. Yamaji, *Solid State Ionics*, **57**, 153 (1992).
- 29- M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, *Solid State Ionics*, **158**, 215 (2003).
- 30- Z. Lei, Q. Zhu, *Materials Letters*, **61**, 1311 (2007).
- 31- M. Okamoto, Y. Akimune, K. Furuya, M. Hatanoc, M. Yamanaka, M. Uchiyama, *Solid State Ionics*, **176**, 675 (2005).
- 32- M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 2861 (1999).
- 33- A. Zevalkink, A. Hunter, M. Swanson, C. Johnson, J. Kapat, N. Orlovskaya, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **0972-AA03-04** (2007).
- 34- S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, S. Rajendran, J. Drennan, *Solid State Ionics*, **109**, 167 (1998).
- 35- D.G. Lamas, "Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas] - Obtención de un nuevo sensor de gases", Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (1999). Directora: Dra. N.E. Walsöe de Reca.
- 36- D.G. Lamas, N.E. Walsöe de Reca, *Journal of Materials Science*, **35**, 5563 (2000).
- 37- D.G. Lamas, R.E. Juárez, G.E. Lascalea, N.E. Walsöe de Reca, *Journal of Materials Science Letters*, **20**, 1447 (2001).
- 38- D.G. Lamas, G.E. Lascalea, R.E. Juárez, E. Djurado, L. Pérez, N.E. Walsöe de Reca, *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 904 (2003).
- 39- G.E. Lascalea, "Obtención y propiedades de polvos nanocristalinos y materiales cerámicos de grano submicrométrico basados en circonia", Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, Instituto Sábató, Universidad Nacional de Gral. San Martín-CNEA (2004). Directores: Dra. N.E. Walsöe de Reca y Dr. D.G. Lamas.

- 40- D.G. Lamas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.E. Fernández de Rapp, G.E. Lascalea, J.R. Casanova, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich, *Journal of Applied Crystallography*, **38**, 867 (2005).
- 41- I.O. Fábregas, "Fases metaestables y nuevas propiedades en materiales nanoestructurados basados en  $\text{ZrO}_2$  - Aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido", Tesis de Doctorado en Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2008). Director: Dr. D.G. Lamas.
- 42- I.O. Fábregas, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, R.J. Prado, *Journal of Applied Crystallography*, **41**, 680 (2008).
- 43- W.E. Lee, W.M. Reinforth, "Ceramic Microstructure: Property Control by Processing", Chapman & Hall, Londres (1994).
- 44- G. Teufer, *Acta Crystallographica*, **15**, 1187 (1962).
- 45- H.G. Scott, *Journal of Materials Science*, **10**, 1527 (1975).
- 46- M. Leoni, R.L. Jones, P. Scardi, *Surface and Coatings Technology*, **108-109**, 107 (1998).
- 47- D.G. Lamas, A.M. Rosso, M. Suarez Anzorena, A. Fernández, M.G. Bellino, M.D. Cabezas, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich, *Scripta Materialia*, **55**, 553 (2006).
- 48- I.O. Fábregas, R.O. Fuentes, D.G. Lamas, M.E. Fernández de Rapp, N.E. Walsøe de Reca, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, R.J. Prado, R.P. Millen, M.L.A. Temperini, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 7863 (2006).
- 49- L.M. Acuña, R.O. Fuentes, D.G. Lamas, I.O. Fábregas, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich, *Powder Diffraction*, **23**, S70 (2008).
- 50- L.M. Acuña, D.G. Lamas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, R.J. Prado, *Journal of Applied Crystallography*, **43**, 227 (2010).
- 51- K. Wurst, E. Schweda, D.J.M. Bevan, J. Mohyla, K.S. Wallwork, M. Hofmann, *Solid State Sciences*, **5**, 1491 (2003).
- 52- T. Sakuma, H. Suto, *Journal of Materials Science*, **21**, 4359 (1986).
- 53- P. Simoncic, A. Navrotsky, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 2143 (2007).
- 54- M. Hirano, E. Kato, *Journal of Materials Science*, **34**, 1399 (1999).
- 55- G. Xu, Y.W. Zhang, C.S. Liao, C.H. Yan, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6**, 5410 (2004).

- 56- P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, "Handbook of Solid State Ionics Electrochemistry", CRC Press, Boca Raton (1997).
- 57- X. Guo, R. Waser, *Progress in Materials Science*, **51**, 151 (2006).
- 58- R.C. Garvie, *Journal of Physical Chemistry*, **69**, 1238 (1965).
- 59- R.C. Garvie, *Journal of Physical Chemistry*, **82**, 218 (1978).
- 60- M.J. Mayo, A. Suresh, W.D. Porter, *Reviews on Advanced Materials Science*, **5**, 100 (2003).
- 61- E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, *Journal of Solid State Chemistry*, **149**, 399 (2000).
- 62- N.L. Wu, T.F. Wu, I.A. Rusakova, *Journal of Materials Research*, **16**, 666 (2001).
- 63- P. Heitjans, S. Indris, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**, R1257 (2003).
- 64- J. Maier, *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 1251, (2004).
- 65- H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, **131**, 143 (2000).
- 66- J. Jamnik, *Solid State Ionics*, **177**, 2543 (2006).
- 67- M.G. Bellino, J.G. Sacanell, D.G. Lamas, A.G. Leyva, N.E. Walsøe de Reca, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 3066 (2007).
- 68- L.M. Acuña, J.G. Sacanell, R.O. Fuentes, A.G. Leyva, J. Peña Martínez, P. Nuñez, D.G. Lamas, *11th Conference on Advanced Materials ICAM 2009 - VIII Encontro SBPMat*, Rio de Janeiro, Brasil (2009).
- 69- J. Sacanell, A.G. Leyva, M.G. Bellino, D.G. Lamas, *Journal of Power Sources*, **195**, 1786 (2010).
- 70- D.G. Lamas, M.D. Cabezas, I.O. Fábregas, N.E. Walsøe de Reca, G.E. Lascalea, A. Kodjaian, M.A. Vidal, N.E. Amadeo, S.A. Larrondo, *ECS Transactions*, **7**, 961 (2007).
- 71- M.G. Zimicz, P.M. Abdala, M.D. Cabezas, I.O. Fábregas, S.A. Larrondo, P. Nuñez, D.G. Lamas, *11th Conference on Advanced Materials ICAM 2009 - VIII Encontro SBPMat*, Rio de Janeiro, Brasil (2009).

# *Capítulo 3*

---

**Fases metaestables, estructura cristalina y orden  
atómico local en polvos nanoestructurados  
de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$**

---

En este capítulo presentaremos la síntesis de polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  por el método de gelificación-combustión y el estudio de su estructura cristalina y orden atómico local. La obtención de soluciones sólidas nanoestructuradas de alta homogeneidad es clave para la preparación de electrolitos con buenas propiedades eléctricas y mecánicas. La estructura cristalina y el orden atómico local determinan el transporte iónico, por ion óxido, en estos materiales.

La identificación de fases de estructura tetragonal y cúbica en sistemas basados en  $\text{ZrO}_2$  es difícil con difractómetros de rayos X convencionales de laboratorio. El uso de difracción de rayos X con radiación sincrotrón y el análisis exhaustivo de los datos obtenidos permitieron la identificación de las distintas formas de la fase tetragonal ( $t'$  y  $t''$ ) y la fase cúbica. La técnica de espectroscopía Raman se utilizó para complementar dicho análisis.

Como veremos, las fases presentes en este sistema se vinculan estrechamente con el tamaño de cristalita, observándose la retención de fases metaestables por debajo de un cierto tamaño crítico.

El orden atómico local en estos materiales presenta características inesperadas desde el punto de vista cristalográfico. Se utilizó la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS) para caracterizar la coordinación y las distancias atómicas entre los átomos de circonio y oxígeno.

Se estudió también la evolución del contenido de fases metaestables con el tamaño de cristalita y la variación de las temperaturas de las transformaciones de fase con dicho tamaño.

## **3.1 Metodología experimental y técnicas de caracterización**

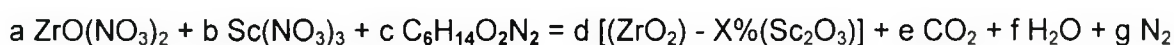
### **3.1.1 Síntesis de soluciones sólidas nanoestructuradas de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$**

Dentro de los métodos de síntesis de materiales nanoestructurados por vía húmeda, en esta tesis se eligió el método de gelificación-combustión para la obtención de polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . El mismo presenta la ventaja de ser un método simple que permite obtener polvos nanoestructurados de alta homogeneidad y relativamente poco aglomerados. Este método ha sido

ampliamente empleado en el CINSO para la síntesis de óxidos cerámicos y se han propuesto diferentes aminoácidos como combustibles [1-3]. Consiste en la reacción redox exotérmica entre los nitratos de los cationes de interés (oxidante) y un compuesto orgánico (reductor) como combustible, los cuales forman un gel precursor homogéneo. La reacción se inicia cuando este gel se seca, si la temperatura del sistema supera un cierto umbral o “temperatura de ignición”.

Para el estudio de la estructura cristalina y del orden atómico local de soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , se sintetizaron polvos nanocristalinos en el rango de composición de  $\text{ZrO}_2$ -1 a 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Se utilizó la ruta de gelificación-combustión conocida como nitrato-lisina, en la que se emplea lisina como combustible orgánico.

La ruta de síntesis consistió en la disolución inicial de los nitratos de circonilo ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Alpha Aesar, USA, 99,9%) y de escandio ( $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Stanford Materials, USA, 99,99%) en la proporción adecuada según la composición deseada. A continuación, se agregó lisina a la solución en una relación correspondiente a una combustión estequiométrica con los nitratos, según la siguiente reacción redox:

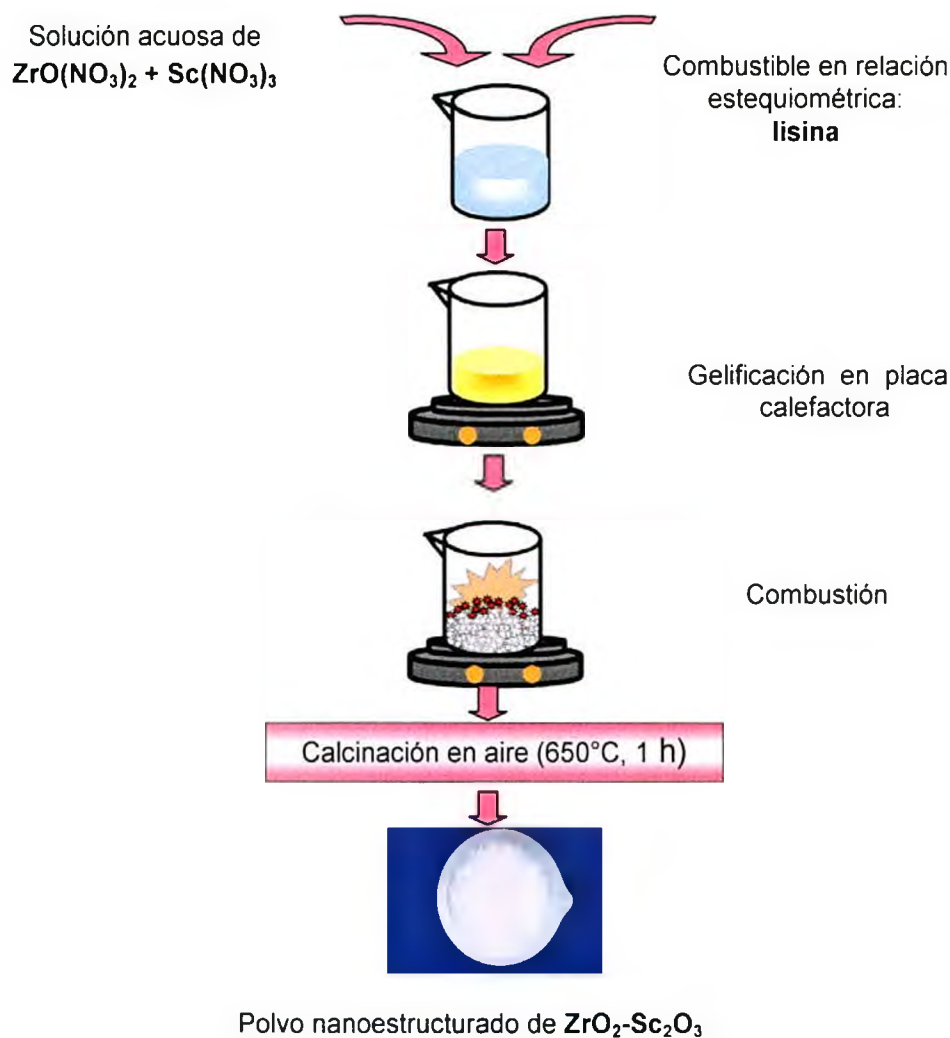


Posteriormente, la solución se concentró por evaporación dentro de un vaso de vidrio Pyrex sobre una placa calefactora (aproximadamente a  $200^\circ\text{C}$ ) hasta la formación de un gel viscoso. Al secarse el gel, se observó una reacción exotérmica moderada que se completó en pocos segundos. De esta manera, se obtuvo finalmente un polvo poco aglomerado con presencia de residuos carbonosos. El material fue posteriormente calcinado en aire a  $650^\circ\text{C}$  por 2 h para liberarlo de dichos residuos. El esquema de síntesis se presenta en la Figura 3.1.

Se realizó también un tratamiento posterior a  $850^\circ\text{C}$ , en una alícuota de cada muestra, con el objetivo de crecer el tamaño de cristalita de los polvos y que el mismo permanezca estable durante los estudios de transiciones de fases a alta temperatura.

En las muestras de composición  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , se estudió la dependencia de las fases presentes en función del tamaño de cristalita. A fin de obtener muestras con diferentes tamaños promedio de cristalita (entre 10

y 100 nm), los polvos fueron posteriormente tratados a diferentes temperaturas: 850, 935, 1000 y 1200°C.



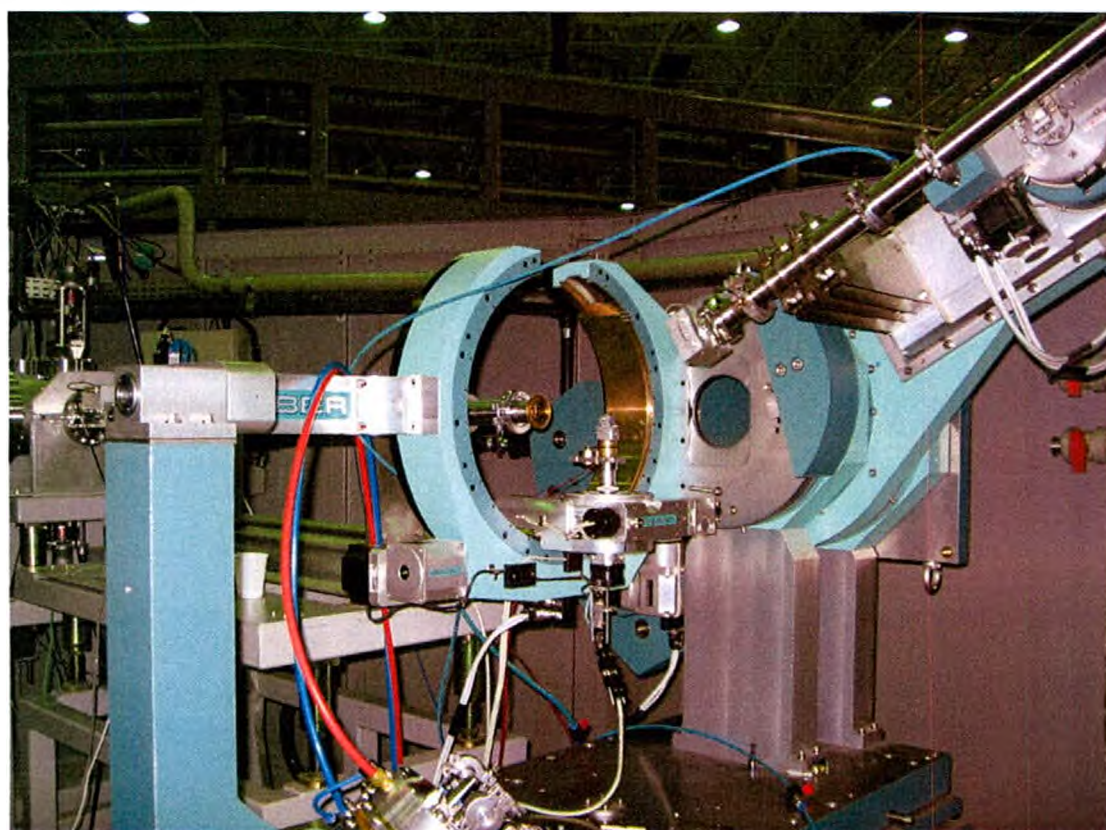
**Figura 3.1.** Esquema de la síntesis de polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  por el método de gelificación-combustión.

### 3.1.2 Difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón (Synchrotron X-ray powder diffraction: S-XPD) para la determinación de la estructura cristalina de los polvos nanoestructurados sintetizados. El uso de esta fuente de alta intensidad permitió la identificación de fases que no son fácilmente discernibles por difracción de rayos X convencional, como las fases  $t'$ ,  $t''$  y cúbica. Las experiencias se llevaron a cabo en la estación de trabajo, o “línea de luz”, D10B-XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), ubicado en la Ciudad de Campinas, Brasil [4] (ver Figuras 3.2 y 3.3).



**Figura 3.2:** Fotografía panorámica del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil.



**Figura 3.3:** Fotografía del difractómetro de polvos de la línea D10B-XPD del LNLS.

El difractómetro de la línea D10B-XPB puede ser utilizado en dos modos de operación diferentes: alta resolución (con cristal analizador) o alta intensidad (de mediana resolución y sin cristal analizador) [4]. En todas nuestras experiencias se empleó la configuración de alta intensidad, ya que esta configuración de alto flujo de fotones permite detectar ciertas reflexiones débiles como lo es la reflexión (112) de la estructura tetragonal, en un tiempo relativamente corto [2,3,5,6]. Si bien con esta configuración disminuye la resolución de los picos, aumentando el ancho instrumental, en nuestro caso la misma no afecta los resultados ya que el difractograma de un material nanoestructurado posee picos intrínsecamente anchos. La longitud de onda de la radiación incidente se fijó en 1,5495 Å.

### 3.1.2.1 Tamaño de cristalita

El tamaño de cristalita promedio de los polvos  $\langle D \rangle$  se determinó mediante la ecuación de Scherrer [7]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\cos\theta \, b} \quad (3.1)$$

donde:  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente (1,5495 Å),  $b$  es el ancho del pico a la mitad de su intensidad máxima (descontando previamente el ensanchamiento debido a efectos instrumentales determinado con un patrón de LaB<sub>6</sub> o de Si) y  $\theta$  es la posición angular del pico. Para este cálculo se utilizó el primer pico intenso de cada fase, por ejemplo el pico (111) en muestras de fase cúbica. En caso de muestras monofásicas, el ancho de pico se obtuvo por medición directa del ancho a mitad de altura. Para muestras multifásicas con una fuerte superposición de picos, este ancho se determinó mediante el análisis por el método de Rietveld.

### 3.1.2.2 Refinamientos mediante el método de Rietveld

El método de Rietveld permite refinar la estructura cristalina a largo alcance del material tomando en consideración el patrón de difracción completo, permitiendo caracterizar con precisión las fases presentes. A partir de estos ajustes, se obtuvieron los valores de los parámetros de red y de los coeficientes

térmicos para los cationes, B(Zr,Sc), y los aniones, B(O), como así también de los porcentajes de fases, en el caso de mezclas.

Para el refinamiento de los datos de S-XPD, se utilizó el programa *FullProf* [8]. Para la fase tetragonal se asumió el grupo espacial  $P4_2/nmc$ , con los cationes ( $Zr^{4+}; Sc^{3+}$ ) y los iones  $O^{2-}$  en las posiciones 2a y 4d, respectivamente. Los resultados de estos refinamientos se informan en términos de la celda unidad pseudo-fluorita [9]. La fase cúbica, que es una estructura tipo fluorita, se refinó utilizando el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , con los cationes ( $Zr^{4+}; Sc^{3+}$ ) y los iones  $O^{2-}$  en las posiciones 4a y 8c, respectivamente.

En el caso de las fases romboédricas  $\beta$  y  $\gamma$ , el grupo espacial asignado fue el  $R\bar{3}$ . La fase  $\beta$  fue refinada de acuerdo a la estructura cristalina determinada por Wurst *et al.*, con los cationes y los aniones en las posiciones 18f y 6c, respectivamente [10]. En el caso de la fase  $\gamma$ , según lo informado por Thornber *et al.* [11], los cationes se hallan en las posiciones 18f y los aniones en las posiciones 3a.

La forma de los picos de Bragg se simuló mediante una función de tipo pseudo-Voigt. Para el ajuste del fondo se utilizó una función polinómica de grado 5 en  $2\theta$  ( $(2\theta)^n$ ,  $n = 0-5$ ). Se utilizaron factores de temperatura isotrópicos, asumiéndose iguales los correspondientes a los átomos de Zr y Sc y en el caso de mezclas se supusieron iguales para las diferentes fases constituyentes. Esta última suposición se realizó con el propósito de reducir el número de parámetros variables en el ajuste y, bajo esta hipótesis, los refinamientos fueron realizados con éxito.

### 3.1.2.3 Análisis cuantitativo mediante el método de Rietveld

Como ya se mencionó, el método de Rietveld provee información no sólo de los parámetros estructurales sino que además permite determinar con una alta precisión la abundancia de las fases presentes en sistemas multifásicos [12].

La fracción en peso de las diferentes fases componentes se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_{j=1}^n S_j(ZMV)_j} \quad (3.2)$$

donde  $W_i$  es la fracción en peso de la fase "i" en una mezcla de n fases, S es el factor de escala obtenido mediante el ajuste con el método de Rietveld, Z es el número de fórmulas unitarias por celda unidad, M es la masa de la fórmula unitaria y V el volumen de la celda unidad.

El programa *FullProf* arroja directamente el valor de las fracciones de cada fase y el error correspondiente, calculados a partir de dicha ecuación.

#### **3.1.2.4 Discriminación entre las fases t" y cúbica**

Mediante el análisis del patrón completo de difracción no es posible discriminar entre la estructura cúbica y la forma t" de la forma tetragonal debido a que el factor de dispersión de rayos X del oxígeno es muy pequeño y, por lo tanto, las reflexiones asociadas a estos átomos son muy débiles en comparación con las reflexiones fuertes asociadas a los cationes. Por este motivo, la discriminación entre las fase cúbica y la forma t" de la fase tetragonal se llevó a cabo mediante la medición del pico de Bragg (112) de la estructura tetragonal (el cual está prohibido en la simetría cúbica), con un alto tiempo de conteo por paso. La reflexión (112) es muy débil y está relacionada solamente con la subred de aniones  $O^{2-}$ . Por lo tanto, es de gran importancia para su detección el uso de una fuente de rayos X de alta intensidad como es el caso de una fuente de radiación sincrotrón. Este método, propuesto por nuestro equipo de trabajo [2,3,5,6], ha demostrado ser sumamente útil para caracterizar materiales basados en  $ZrO_2$ .

#### **3.1.2.5 Determinación de la posición de los oxígenos en la fase tetragonal**

La posición de los oxígenos en la fase tetragonal se determina a partir de la que tiene el átomo que se encuentra en la unidad asimétrica de la celda unidad, ya que las posiciones de los demás se obtienen por simetría. Además, sólo se debe determinar la coordenada fraccionaria z de dicho átomo de oxígeno,  $z(O)$ , ya que las coordenadas x e y son conocidas:  $x(O) = y(O) = 1/4$ .

El método de Rietveld no es preciso para obtener  $z(O)$ , ya que se basa en el ajuste del difractograma completo y, por lo tanto, los picos débiles no tienen un peso importante. Por este motivo,  $z(O)$  se determinó a partir de la relación de las intensidades integradas de los picos de (112) y (111), es decir  $I(112)$  y  $I(111)$ , respectivamente, utilizando la siguiente ecuación [2,3,5,6]:

$$\frac{I(112)}{I(111)} = \frac{4 f_o^2 \sin^2(4\pi z(O)) q_o^2 L_{112}}{f_{Zr-Sc}^2 q_{Zr-Sc}^2 L_{111}} \quad (3.3)$$

donde  $f_{Zr-Sc}$  es el factor de dispersión atómico promedio de los cationes  $Zr^{4+}$  y  $Sc^{3+}$ ,  $q_{Zr-Sc}$  es su factor promedio de temperatura,  $f_o$  es el factor de dispersión atómico del anión  $O^{2-}$ ,  $q_o$  es su factor promedio de temperatura y  $L_{112}$  y  $L_{111}$  son los factores de Lorentz correspondientes a los picos de Bragg (112) y (111), respectivamente. Para un barrido simétrico ( $\theta$ -2 $\theta$ ),  $L(\theta) = \cos(\theta)/\sin^2(2\theta)$ . En la expresión (3.3) se ha considerado que, para una fuente de radiación sincrotrón, el factor de polarización es aproximadamente igual a 1.

### 3.1.2.6 Estudio de transiciones de fase a alta temperatura

La línea D10B-XPD del LNLS está equipada con un horno que permite observaciones in-situ de las transiciones de fase a alta temperatura.

De este modo, se evaluaron las transiciones de fase en muestras de  $ZrO_2$ -8, 10 y 11 %molar  $Sc_2O_3$ , previamente tratadas a 850°C. Se tomaron difractogramas completos y además se analizó en detalle la región del pico (112).

Por otra parte, también se estudiaron a alta temperatura muestras de  $ZrO_2$ -10, 12 y 14 %molar  $Sc_2O_3$ , tratadas a 935, 1000 y 1200°C. Se analizaron las regiones del difractograma que tienen interés a fin de observar la transición de las fases  $\beta$  y/o  $\gamma$  hacia las fases tetragonal y/o cúbica.

### 3.1.3 Espectroscopía Raman

Se utilizó la espectroscopía Raman como técnica complementaria a la difracción de rayos X para la identificación de las fases presentes en las muestras. Esta técnica ha sido muy utilizada en sistemas basados en  $ZrO_2$  para la discriminación de la fase  $t''$  de la fase cúbica [13-17]. La misma no permite distinguir entre las distintas formas tetragonales ( $t$ ,  $t'$  y  $t''$ ). Para la identificación de las fases, se debe tener en cuenta que la fase tetragonal (grupo espacial  $P4_2/nmc$ ) presenta seis modos activos, mientras que la fase cúbica (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ) sólo presenta un modo activo [14,15].

Las mediciones fueron realizadas en el Instituto de Química de la Universidad de San Pablo, Brasil, con un espectrofotómetro Renishaw Imaging Microscope System 3000, equipado con un microscopio Olympus BH-2 y un detector CCD. Se utilizó como radiación de excitación una línea laser de He-Ne de 632,8 nm. Para las muestras de mayor tamaño de cristalita se utilizó una baja potencia de laser, mientras que para las de menor tamaño fue necesario utilizar la máxima potencia.

### **3.1.4 Espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía**

Se estudió el orden atómico local en torno al Zr en polvos nanoestructurados de composiciones  $\text{ZrO}_2$ -1 a 13 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , calcinados a 650°C, mediante la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS).

Los experimentos se llevaron a cabo en la línea D04B-XAFS1 del LNLS, Brasil. Se realizaron mediciones en el borde K del Zr y del Sc, a temperatura ambiente, utilizando el modo de transmisión. Se utilizó un monocromador de cristal doble de Si(220).

Los datos se colectaron en el rango de energía 17900-18900 eV para el borde K del Zr (~ 18000 eV), utilizando el siguiente barrido en energía:

- Entre 17900-17950 eV, pasos de 2 eV, tiempo de integración: 1s.
- Entre 17950-18400 eV, pasos de 2 eV, tiempo de integración: 4s.
- Entre 18400-18900 eV, pasos de 4 eV, tiempo de integración: 12s.

Para el borde K del Sc (~ 4500 eV) los datos se colectaron entre 4400-5400 eV, utilizando el siguiente barrido:

- Entre 4400-4490 eV, pasos de 2 eV, tiempo de integración: 2s.
- Entre 4490-4550 eV, pasos de 1 eV, tiempo de integración: 4s.
- Entre 4550-4900 eV, pasos de 2 eV, tiempo de integración: 8s.
- Entre 4900-5400 eV, pasos de 4 eV, tiempo de integración: 16s.

En el caso del borde K del Sc, los datos colectados fueron de inferior calidad ya que el flujo de fotones para estas energías es muy bajo en esta línea de luz.

La preparación de las muestras se realizó por filtrado de una suspensión de los polvos (previa molienda suave de los mismos) en alcohol isopropílico a través de una membrana Millipore®. Este método permitió la obtención de una capa del material estudiado de espesor homogéneo, el cual fue calculado de manera tal de obtener una absorbancia total por encima del borde de absorción de 1,5, aproximadamente.

Se utilizó el programa WinXas para el análisis cuantitativo de los datos obtenidos (tanto para la reducción de datos como para el ajuste de los mismos con distintos modelos para el orden atómico local de los materiales analizados). Se estudió la primera esfera de coordinación catión-oxígeno. Como patrones experimentales, se utilizaron polvos comerciales de BaZrO<sub>3</sub> y Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **3.2 Estructura cristalina y diagrama de fases metaestables de soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización estructural de los polvos nanocristalinos de ZrO<sub>2</sub>-1 a 13 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sintetizados por gelificación-combustión, por medio de difracción de rayos X con radiación sincrotrón y espectroscopía Raman. Se analizaron polvos calcinados a 650 y 850°C, estudiándose así dos tamaños de cristalita promedio diferentes. Los estudios se realizaron a temperatura ambiente y en ciertas composiciones se analizaron también las transiciones de fase a alta temperatura. A partir del conjunto de datos obtenidos, se propuso un diagrama de fases para soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **3.2.1 Estructura cristalina y límites de fases a temperatura ambiente**

#### **3.2.1.1 Difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón**

En la Figura 3.4 se presentan algunos diagramas de difracción, obtenidos utilizando radiación sincrotrón, de soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas a 650°C. Los mismos corresponden a muestras con diferente

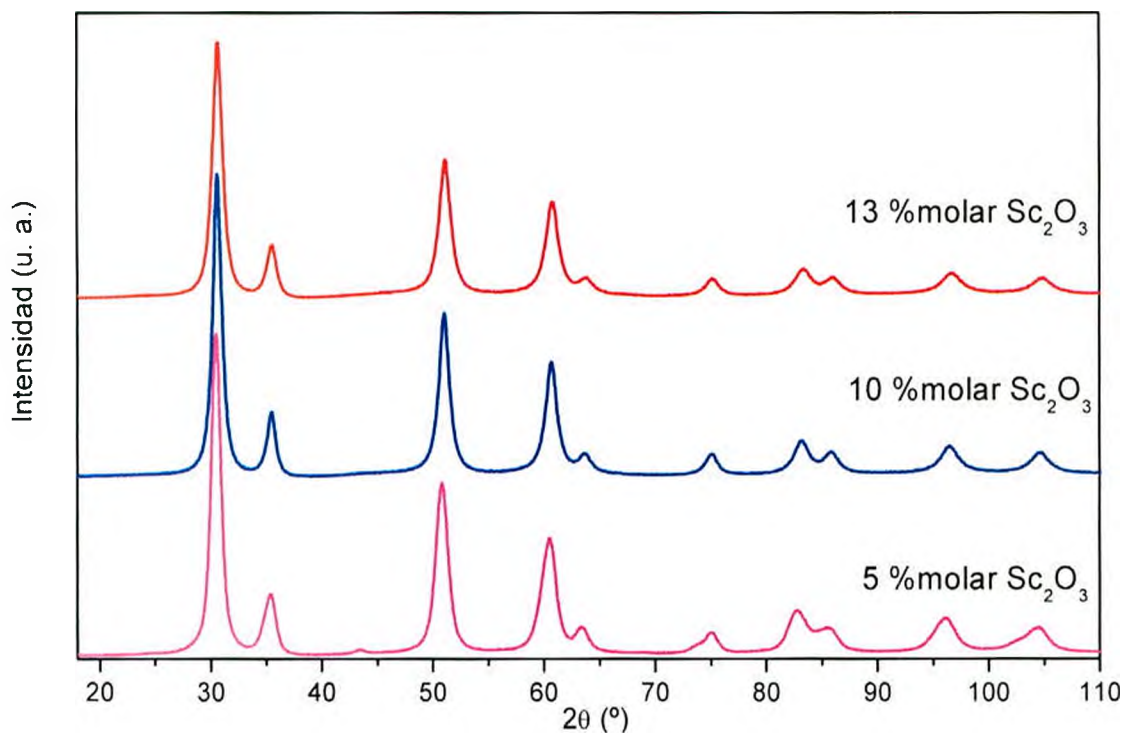
contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y diferente estructura cristalina. Todos ellos presentan picos anchos, como se espera para materiales de tamaño de cristalita nanométrico. En forma cualitativa se aprecia que todas las muestras presentan una sola fase tetragonal (en sus formas  $t'$  o  $t''$ ) o cúbica según la composición, sin observarse reflexiones correspondientes a la fase monoclinica ni a fases romboédricas. El tamaño de cristalita promedio de las muestras, determinados a partir de la ecuación de Scherrer, fue  $\langle D \rangle = (10 \pm 1)$  nm.

Los difractogramas obtenidos para muestras calcinadas a  $850^\circ\text{C}$  se presentan en la Figura 3.5. Si bien las características generales son similares a las muestras calcinadas a  $650^\circ\text{C}$ , se detectaron trazas de fase monoclinica en las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -1 y 2 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . El tamaño de cristalita promedio de estos polvos resultó de  $\langle D \rangle = (25 \pm 1)$  nm.

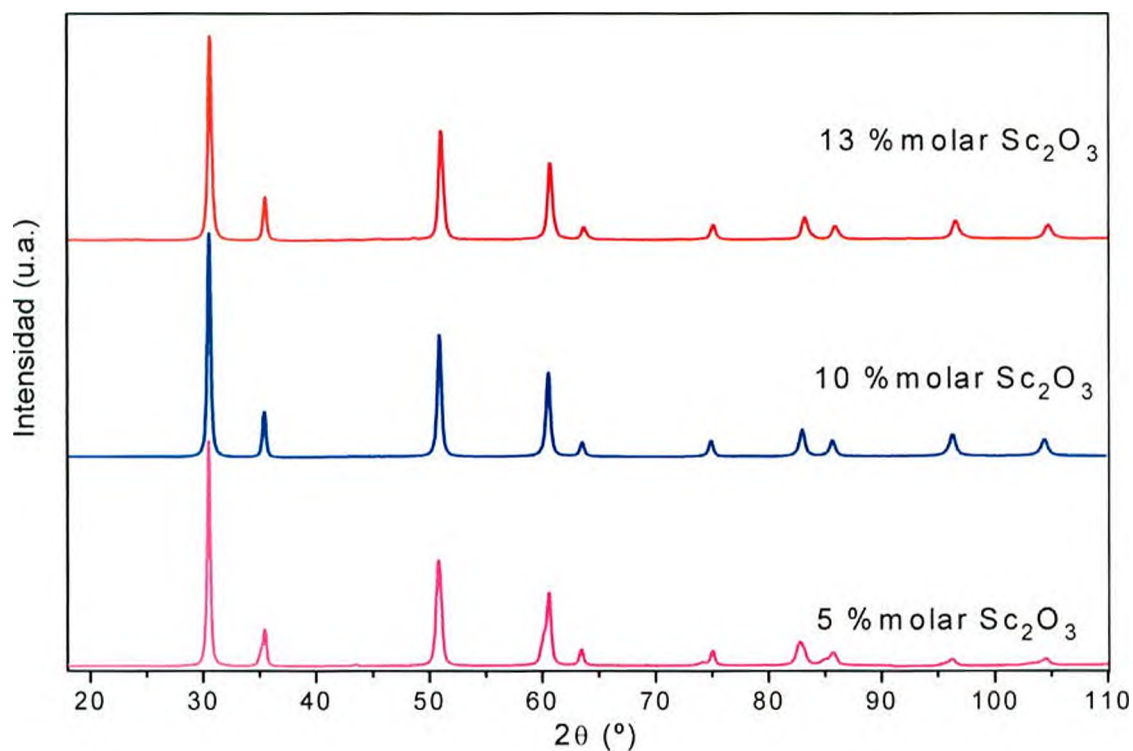
Las Tablas 3.1 y 3.2 muestran los resultados obtenidos mediante los ajustes por el método de Rietveld de los datos de S-XPD obtenidos para las muestras calcinadas a  $650^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$  ( $\langle D \rangle = 10$  nm y  $\langle D \rangle = 25$  nm, respectivamente). En las mismas se informan los parámetros de red y los factores térmicos de los aniones  $\text{O}^{2-}$  y cationes  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Sc}^{3+}$  obtenidos a partir de dichos ajustes. Los factores de acuerdo de dichos ajustes también han sido informados en la misma tabla, los cuales dan cuenta de la precisión de los ajustes y cuyos valores son aceptables considerando la alta estadística de los datos debido al empleo de radiación sincrotrón con el modo de alta intensidad.

Es importante destacar que los datos de todas las muestras calcinadas a  $650^\circ\text{C}$  fueron ajustados con una sola fase, comprobando las afirmaciones realizadas previamente en forma cualitativa. Excepto las muestras de composición  $\text{ZrO}_2$ -1 y 2 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , las cuales exhibieron trazas de fase monoclinica, las muestras calcinadas a  $850^\circ\text{C}$  también se ajustaron con éxito utilizando una única fase cúbica o tetragonal.

Cabe aclarar que la coordenada fraccionaria  $z$  del oxígeno en la unidad asimétrica de la celda unidad tetragonal,  $z(\text{O})$ , informada en las Tablas 3.1 y 3.2 no se obtuvo por medio del ajuste del difractograma completo, sino a partir de las intensidades de los picos (111) y (112) de la estructura tetragonal utilizando la ecuación (3.3), como fue debidamente descrito en la sección experimental y cuyo análisis se ampliará más adelante.



**Figura 3.4:** Datos obtenidos por S-XPD para polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2$ -X %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a  $650^\circ\text{C}$ : X=13, fase cúbica; X=10, fase tetragonal, forma t'' y X=5 fase tetragonal, forma t'.



**Figura 3.5:** Datos obtenidos por S-XPD para polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2$ -X %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a  $850^\circ\text{C}$ : X=13, fase cúbica; X=10, fase tetragonal, forma t'' y X=5 fase tetragonal, forma t'.

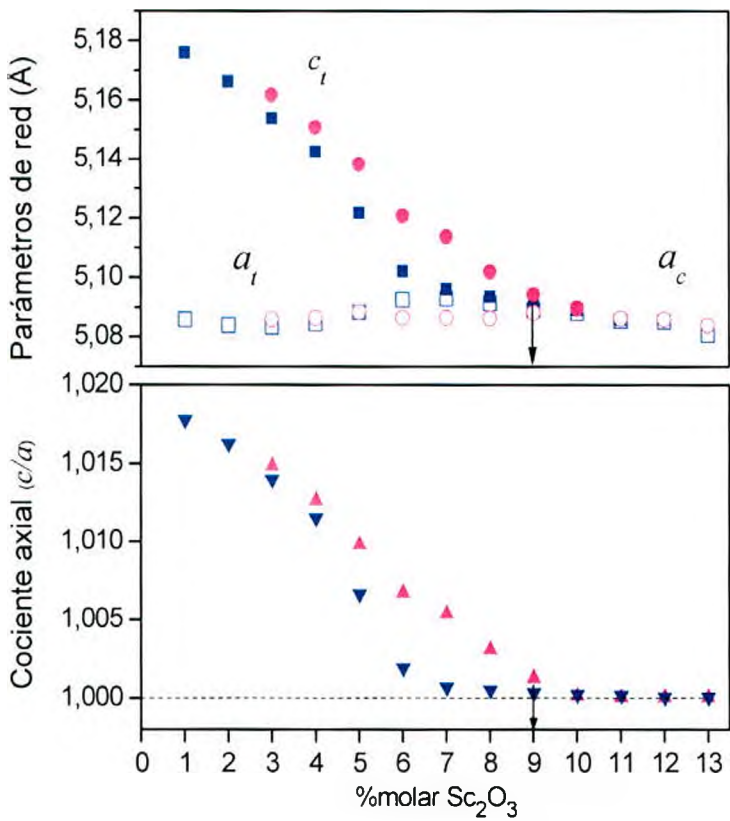
**Tabla 3.1:** Parámetros estructurales y factores de acuerdo obtenidos por el método de Rietveld para polvos nanoestructurados de  $ZrO_2$ -1 a 13 %molar  $Sc_2O_3$  calcinados a 650°C (<D>=10nm). z(O) obtenido utilizando ec. (3.3) (ver texto para más detalles).

| $Sc_2O_3$<br>(%molar) | Grupo<br>espacial | a (Å)      | c (Å)      | z(O)      | B(Zr,Sc) | B(O)    | $R_p$ | $R_{wp}$ | $R_{exp}$ | $\chi^2$ |
|-----------------------|-------------------|------------|------------|-----------|----------|---------|-------|----------|-----------|----------|
| 1                     | $P4_2/nmc$        | 5,08561(7) | 5,17574(8) | 0,2164(8) | 0,60(2)  | 1,29(7) | 4,41  | 6,36     | 1,73      | 3,7      |
| 2                     | $P4_2/nmc$        | 5,08373(6) | 5,16606(8) | 0,2163(8) | 0,55(2)  | 1,15(7) | 4,25  | 5,8      | 1,8       | 3,2      |
| 3                     | $P4_2/nmc$        | 5,08315(7) | 5,15371(9) | 0,218(1)  | 0,58(2)  | 1,32(7) | 4,10  | 5,64     | 1,81      | 3,1      |
| 4                     | $P4_2/nmc$        | 5,08427(7) | 5,1424(1)  | 0,220(1)  | 0,62(2)  | 1,37(7) | 4,48  | 6,05     | 1,8       | 3,4      |
| 5                     | $P4_2/nmc$        | 5,0881(1)  | 5,1215(2)  | 0,223(1)  | 0,60(3)  | 1,44(8) | 4,43  | 5,94     | 1,85      | 3,2      |
| 6                     | $P4_2/nmc$        | 5,0923(3)  | 5,1018(5)  | 0,227(2)  | 0,79(3)  | 1,63(9) | 4,72  | 6,46     | 1,9       | 3,4      |
| 7                     | $P4_2/nmc$        | 5,0927(3)  | 5,0959(6)  | 0,230(2)  | 0,86(3)  | 1,76(9) | 5,12  | 7,02     | 1,88      | 3,7      |
| 8                     | $P4_2/nmc$        | 5,0911(4)  | 5,0935(8)  | 0,234(2)  | 0,90(3)  | 1,9(1)  | 5,42  | 7,33     | 1,91      | 3,8      |
| 9                     | $P4_2/nmc$        | 5,0889(5)  | 5,09034(9) | 0,238(2)  | 0,98(3)  | 2,0(1)  | 5,73  | 7,65     | 2,03      | 3,8      |
| 10                    | $P4_2/nmc$        | 5,0879(4)  | 5,0889(8)  | 0,237(2)  | 0,90(3)  | 1,6(1)  | 6,6   | 8,44     | 1,98      | 4,3      |
| 11                    | $P4_2/nmc$        | 5,0851(4)  | 5,0857(9)  | 0,242(3)  | 0,97(3)  | 1,7(1)  | 6,99  | 8,92     | 2,02      | 4,4      |
| 12                    | $Fm\bar{3}m$      | 5,0850(1)  |            |           | 1,22(3)  | 2,94(8) | 6,34  | 8,54     | 2,04      | 4,2      |
| 13                    | $Fm\bar{3}m$      | 5,0805(1)  |            |           | 1,32(4)  | 2,9(1)  | 7,13  | 9,24     | 2,14      | 4,3      |

**Tabla 3.2:** Parámetros estructurales y factores de acuerdo obtenidos por el método de Rietveld para polvos nanoestructurados de  $ZrO_2$ -3 a 13 %molar  $Sc_2O_3$  calcinados a 850°C (<D>=25nm). z(O) obtenido utilizando ec. (3.3) (ver texto para más detalles).

| $Sc_2O_3$<br>(%molar) | Grupo<br>espacial | a (Å)      | c (Å)      | z(O)     | B(Zr,Sc) | B(O)     | $R_p$ | $R_{wp}$ | $R_{exp}$ | $\chi^2$ |
|-----------------------|-------------------|------------|------------|----------|----------|----------|-------|----------|-----------|----------|
| 3                     | $P4_2/nmc$        | 5,08596(4) | 5,16160(4) | 0,215(1) | 0,40(2)  | 1,30(8)  | 6,30  | 8,91     | 1,97      | 4,5      |
| 4                     | $P4_2/nmc$        | 5,08654(4) | 5,15078(4) | 0,217(1) | 0,45(2)  | 1,43(7)  | 6,22  | 7,92     | 1,94      | 4,1      |
| 5                     | $P4_2/nmc$        | 5,08838(4) | 5,13810(9) | 0,220(1) | 0,26(3)  | 1,4(1)   | 7,52  | 9,56     | 1,87      | 5,1      |
| 6                     | $P4_2/nmc$        | 5,08653(4) | 5,12067(5) | 0,226(2) | 0,57(2)  | 1,823(8) | 7,44  | 9,13     | 2,15      | 4,2      |
| 7                     | $P4_2/nmc$        | 5,08647(5) | 5,11366(6) | 0,228(2) | 0,61(2)  | 1,7(1)   | 9,51  | 11,6     | 2,07      | 5,6      |
| 8                     | $P4_2/nmc$        | 5,08627(4) | 5,10183(6) | 0,233(2) | 0,84(2)  | 2,33(8)  | 7,21  | 8,61     | 2,13      | 4,0      |
| 9                     | $P4_2/nmc$        | 5,08791(6) | 5,0943(1)  | 0,236(2) | 0,84(2)  | 2,36(8)  | 7,03  | 8,51     | 2,31      | 3,7      |
| 10                    | $P4_2/nmc$        | 5,0894(3)  | 5,0898(6)  | 0,238(2) | 0,97(2)  | 2,62(7)  | 6,73  | 8,23     | 2,25      | 3,7      |
| 11                    | $P4_2/nmc$        | 5,08628(3) | 5,08628(3) | 0,237(2) | 1,12(2)  | 2,8(4)   | 8,07  | 10,0     | 2,42      | 4,1      |
| 12                    | $Fm\bar{3}m$      | 5,08583(3) |            |          | 1,08(2)  | 2,77(8)  | 9,41  | 11,0     | 2,34      | 4,7      |
| 13                    | $Fm\bar{3}m$      | 5,08386(4) |            |          | 1,33(3)  | 3,22(9)  | 9,81  | 11,1     | 2,42      | 4,6      |

La Figura 3.6 representa la variación de los parámetros de red,  $a$  y  $c$ , y la relación  $c/a$ , en función de la composición. Puede observarse que dichos parámetros difieren para los dos conjuntos de muestras, lo cual indica que los mismos dependen del tamaño de cristalita. A pesar de esta diferencia, en ambos se observa una disminución continua de la relación  $c/a$  al aumentar el contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , la cual se hace igual a la unidad para  $(9\pm 1)$  %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en ambos casos.



**Figura 3.6:**

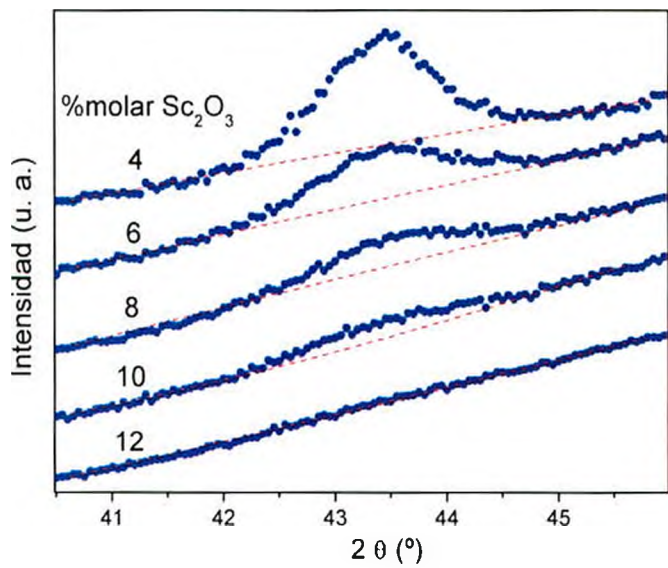
Arriba: Parámetros de red en función del contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , para polvos nanoestructurados calcinados a 650°C ( $\blacksquare, \square$ ) y 850°C ( $\bullet, \circ$ ). Las barras de error son aproximadamente del tamaño de los símbolos.

Abajo: Relación  $c/a$  en función del contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (calcinados a:  $\blacktriangledown$  650°C y  $\blacktriangle$  850°C).

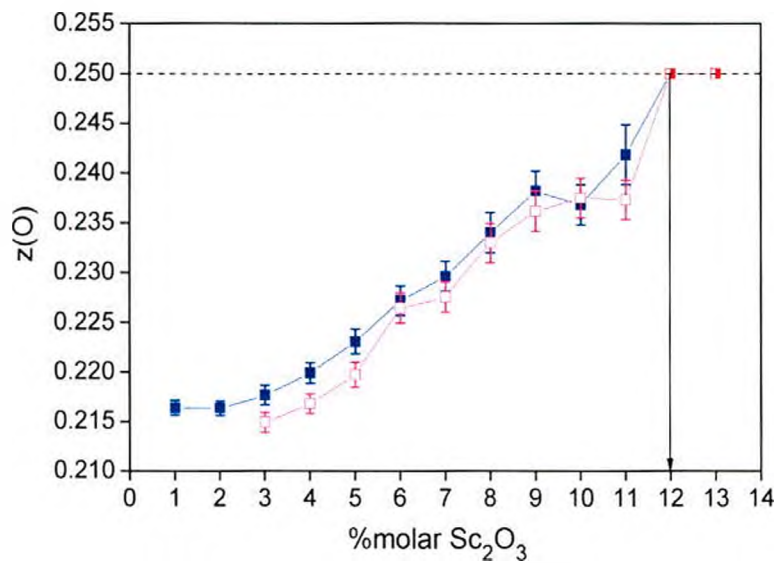
Las flechas indican el límite t'-t''.

Por otra parte, la Figura 3.7 muestra el pico de Bragg (112) de la fase tetragonal, medido con un alto tiempo de conteo por paso, en muestras con diferente contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinadas a 650°C. Al aumentar el contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  el área integrada disminuye progresivamente. A partir de las intensidades integradas de este pico y del pico (111), utilizando la ecuación (3.3), se determinó el valor de la coordenada fraccionaria  $z(\text{O})$  para todo el rango de composición estudiado en ambos conjuntos de muestras (calcinadas a 650 y a 850°C). Los valores obtenidos, que fueron informados en las Tablas 3.1 y 3.2, se grafican en la Figura 3.8 en función de la composición. Puede observarse que  $z(\text{O})$  disminuye

continuamente hasta que toma el valor de 0,25, correspondiente a la fase cúbica, para un contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de 12 %molar.



**Figura 3.7:** Pico de Bragg (112) de la fase tetragonal para diferentes contenidos de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en muestras calcinadas a 650°C. Se utilizaron altos tiempos de conteo debido a la poca intensidad de este pico. Las líneas rojas representan las líneas de base.



**Figura 3.8:** Coordenada fraccionaria  $z$  del oxígeno en la unidad asimétrica de la celda unitaria tetragonal,  $z(\text{O})$ , en función del contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  para ambos conjuntos de muestras: ■ calcinada a 650°C, □ calcinada a 850°C. ■ Muestras cúbicas para ambos conjuntos de datos. La flecha indica el límite t"-cúbica.

De esta manera pueden determinarse dos límites en composición: el límite entre la forma  $t'$  y la forma  $t''$  de la estructura tetragonal y el límite que separa la forma  $t''$  y la fase cúbica.

El límite  $t'-t''$  se determinó en la composición para la cual el cociente de los parámetros de red  $c/a$  se vuelve unitario ( $c/a = 1$ ), lo cual ocurre a  $(9\pm 1)$  %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , para ambos conjuntos de datos.

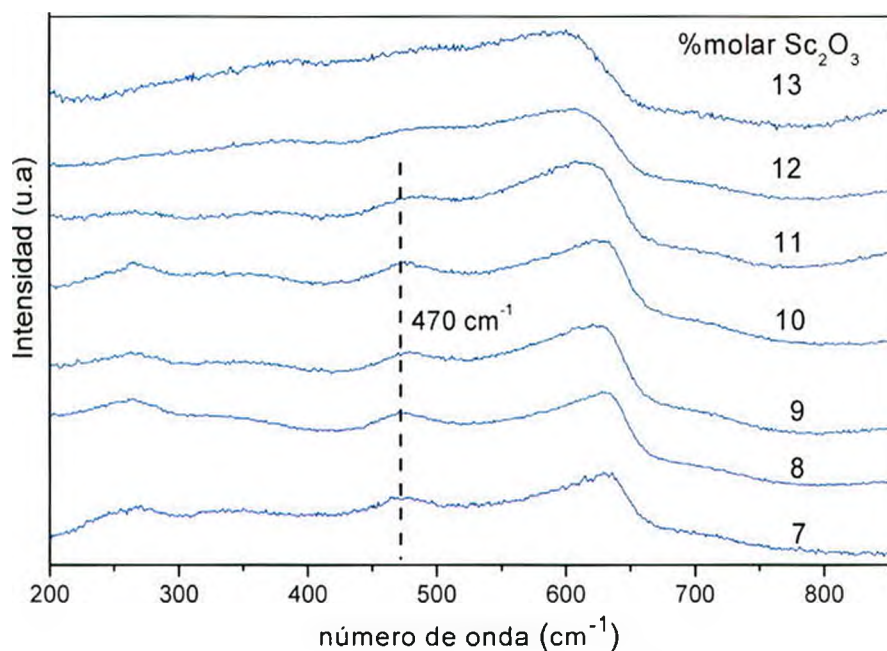
El límite  $t''$ -cúbica se determinó como la composición en la cual  $z(\text{O})$  alcanza el valor correspondiente a la estructura cúbica tipo fluorita, es decir  $z(\text{O}) = 0,25$ , el cual corresponde a una composición de  $(12\pm 1)$  %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , como se observa en la Figura 3.8.

### 3.2.1.2 Espectroscopia Raman

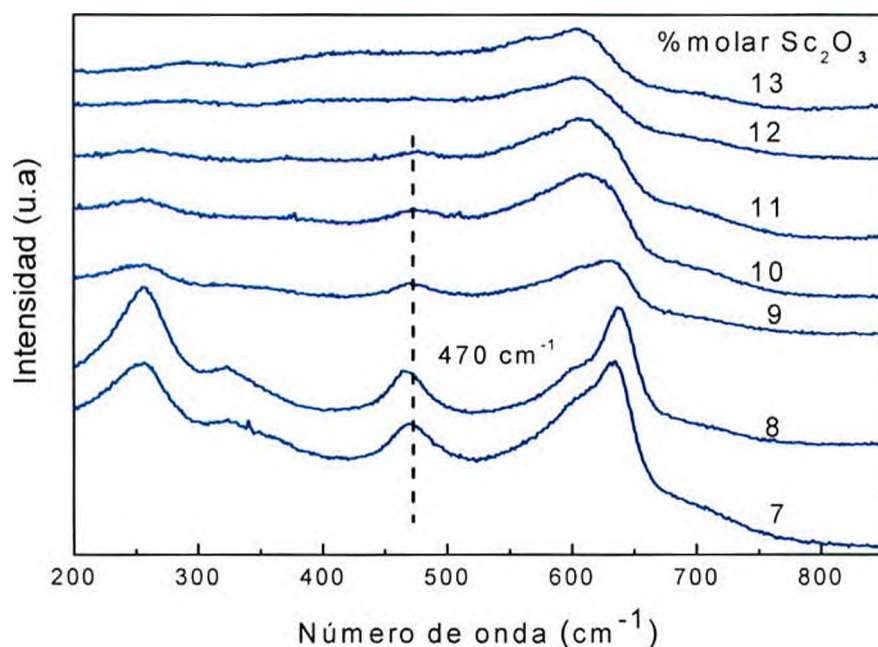
El análisis realizado por S-XPD fue complementado y corroborado por medio de espectroscopia Raman. Como ya se mencionó, diversos autores han utilizado esta técnica para distinguir entre la fases  $t''$  y cúbica en sistemas basados en  $\text{ZrO}_2$ , ya que la estructura tetragonal presenta 6 modos activos Raman y la estructura cúbica presenta sólo un modo activo [13-17].

Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran los espectros Raman de muestras cuya composición está en el rango de 7 a 13 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinadas a  $650^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$ , respectivamente. El primer punto que podemos señalar es que no se observan bandas de fase monoclinica en ninguno de los espectros, lo cual es importante ya que la espectroscopia Raman ha sido considerada como una técnica muy precisa para detectar trazas de esta fase. Tampoco se identificaron bandas de fases romboédricas, en acuerdo con el análisis cualitativo realizado por medio de S-XPD [13,14].

Mediante el seguimiento de la banda a  $470\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo Raman  $\text{E}_g$  de la fase tetragonal, fue posible determinar el límite entre las fases tetragonal y cúbica ( $t''$ /cúbica), el cual resultó de  $(12\pm 1)$  %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  para los dos conjuntos de muestras (calcinadas a  $650^\circ\text{C}$  o a  $850^\circ\text{C}$ ), en acuerdo con los resultados obtenidos por S-XPD. En las Figuras 3.9 y 3.10 se ha indicado con una línea de puntos la ubicación de esta banda en los espectros Raman.



**Figura 3.9:** Espectros Raman para polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2$ -X %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (X = 7 a 13) calcinados a 650°C ( $\langle D \rangle = 10$  nm). Las líneas punteadas indican la posición de la banda correspondiente al modo Raman  $E_g$  de la fase tetragonal (470  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 3.10:** Espectros Raman para polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2$ -X %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (X = 7 a 13) calcinados a 850°C ( $\langle D \rangle = 25$  nm). Las líneas punteadas indican la posición de la banda correspondiente al modo Raman  $E_g$  de la fase tetragonal (470  $\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.2.2 Transiciones de fase a alta temperatura

Se estudiaron las transiciones de fase en los polvos nanoestructurados de composiciones  $\text{ZrO}_2$ -8, 10 y 11 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a  $850^\circ\text{C}$ , con tamaño de cristalita promedio de  $\langle D \rangle = 25 \text{ nm}$ .

Dado que el presente estudio tuvo como objetivo determinar las transiciones en el material nanoestructurado manteniendo un tamaño medio de cristalita constante, los difractogramas de alta temperatura fueron tomados hasta una temperatura máxima de  $900^\circ\text{C}$ . A mayores temperaturas, el crecimiento de las cristalitas y la posible degradación de la homogeneidad en composición de las muestras podrían haber dificultado el análisis de los datos y afectado la claridad de las conclusiones.

#### 3.2.2.1 Transición $t'-t''$ en $\text{ZrO}_2$ -8 %molar $\text{Sc}_2\text{O}_3$

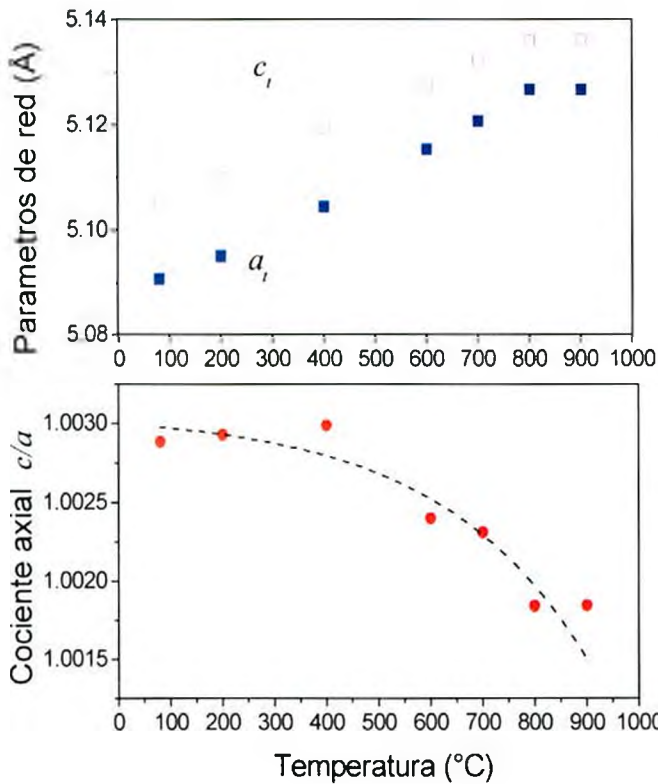
A temperatura ambiente, el polvo nanoestructurado de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  fue caracterizado como  $t'$ , ya que posee una relación  $c/a$  diferente de 1 y la coordenada  $z(\text{O})$  fue calculada como  $(0,233 \pm 0,002)$ .

Al igual que en la determinación del límite en composición  $t'-t''$ , la transición  $t'-t''$  en temperatura se analizó siguiendo la evolución de la relación  $c/a$ . El análisis se realizó en enfriamiento, para evitar la posibilidad de variaciones del tamaño medio de cristalita durante el análisis, especialmente a altas temperaturas.

Los refinamientos por el método de Rietveld de los datos de S-XPD de la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  fueron realizados con éxito en el rango de temperaturas estudiado ( $80$ - $900^\circ\text{C}$ ). De esta manera se obtuvo el valor de los parámetros de red en función de la temperatura. La Tabla 3.3 muestra los resultados de dicho análisis. Si bien, en todas las muestras analizadas la estructura resultó tetragonal, existe una clara tendencia en los parámetros de red hacia una relación axial  $c/a$  igual a 1. La Figura 3.11 muestra la evolución de los parámetros de red en función de la temperatura, donde puede observarse una disminución continua de la relación  $c/a$  para temperaturas crecientes. Este comportamiento indica una transición  $t'/t''$ . Por extrapolación de los datos, fue posible estimar la temperatura de transformación, que resultó de  $1100^\circ\text{C}$ .

**Tabla 3.3.** Parámetros estructurales en función de la temperatura (80-900°C, en enfriamiento) determinados mediante refinamientos de Rietveld y los correspondientes factores de acuerdo para soluciones sólidas de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle = 25 \text{ nm}$ .

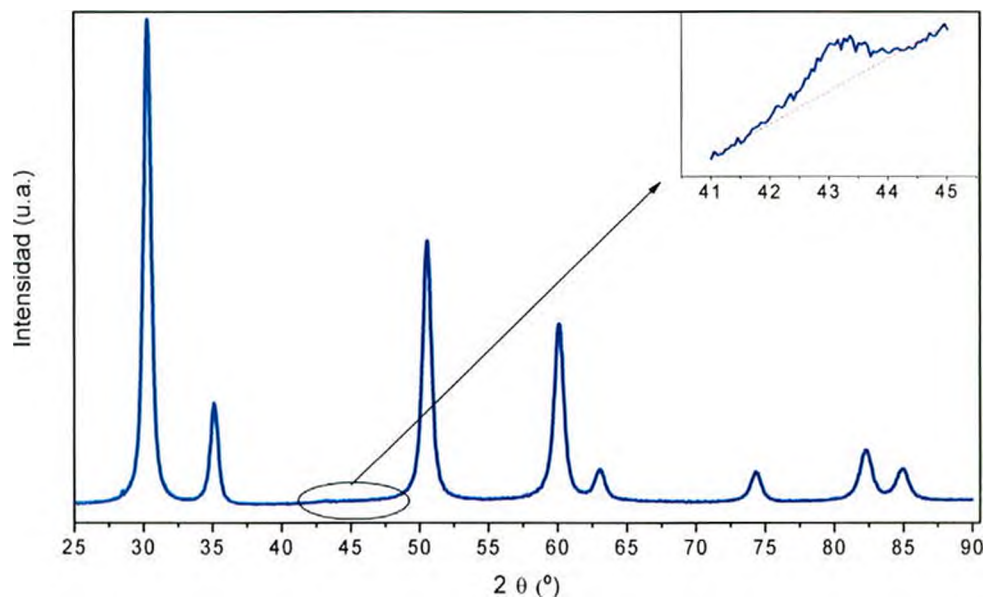
| T<br>(°C) | a<br>(Å)  | c<br>(Å)  | c/a         | B(Zr,Sc)<br>(Å <sup>2</sup> ) | B(O)<br>(Å <sup>2</sup> ) | R <sub>p</sub> | R <sub>wp</sub> | R <sub>exp</sub> |
|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------------------------|---------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| 80        | 5,0907(1) | 5,1053(1) | 1,00289 (4) | 0,68(3)                       | 2,2(1)                    | 7,47           | 9,27            | 2,96             |
| 200       | 5,0949(1) | 5,1099(1) | 1,00293 (4) | 0,69(3)                       | 2,2(1)                    | 7,80           | 9,45            | 2,93             |
| 400       | 5,1043(1) | 5,1196(1) | 1,00299 (4) | 0,94(3)                       | 2,7(1)                    | 8,15           | 9,60            | 2,89             |
| 600       | 5,1153(1) | 5,1276(1) | 1,00240 (4) | 1,16(3)                       | 3,1(1)                    | 8,00           | 9,30            | 2,89             |
| 700       | 5,1206(1) | 5,1324(1) | 1,00231 (4) | 1,20(3)                       | 3,3(1)                    | 8,06           | 9,30            | 2,89             |
| 800       | 5,1266(1) | 5,1360(1) | 1,00184 (4) | 1,31(3)                       | 3,5(1)                    | 8,00           | 9,24            | 2,91             |
| 900       | 5,1266(1) | 5,1360(1) | 1,00184 (4) | 1,31(3)                       | 3,5(1)                    | 8,01           | 9,24            | 2,91             |



**Figura 3.11:**  
 Arriba: Variación de los parámetros de red en función de la temperatura para polvos de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a 850°C ( $\langle D \rangle = 25 \text{ nm}$ ).  
 Abajo: Relación axial  $c/a$  en función de la temperatura.  
 Los errores son del orden del tamaño de los símbolos.

Finalmente, la Figura 3.12 muestra el difractograma S-XPD de la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  medido a 900°C, donde se ha ampliado la región del pico de Bragg (112) con un alto tiempo de conteo por paso. En este caso la coordenada  $z(\text{O})$  fue calculada en  $0,234\pm0,002$ , valor cercano al obtenido a temperatura ambiente. Es decir que no ha habido variación en la posición de los oxígenos y esta transición está vinculada únicamente con el cambio en la posición

de los cationes en la red cristalina, que pasaron de un ordenamiento tetragonal en la forma  $t'$  a cúbico en la forma  $t''$ .



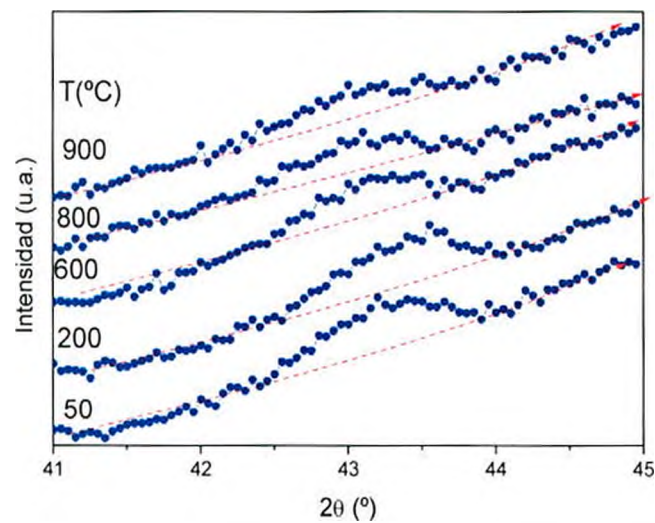
**Figura 3.12:** Diagrama de S-XPD para soluciones sólidas de  $ZrO_2$ -8 %molar  $Sc_2O_3$  con  $\langle D \rangle = 25$  nm medido a  $900^\circ C$ . Se muestra en detalle la región del pico (112) de la fase tetragonal, tomada con mayor tiempo de conteo, donde la línea punteada roja representa el fondo.

### 3.2.2.2 Transición $t''$ -cúbica en $ZrO_2$ - 10 y 11 %molar $Sc_2O_3$

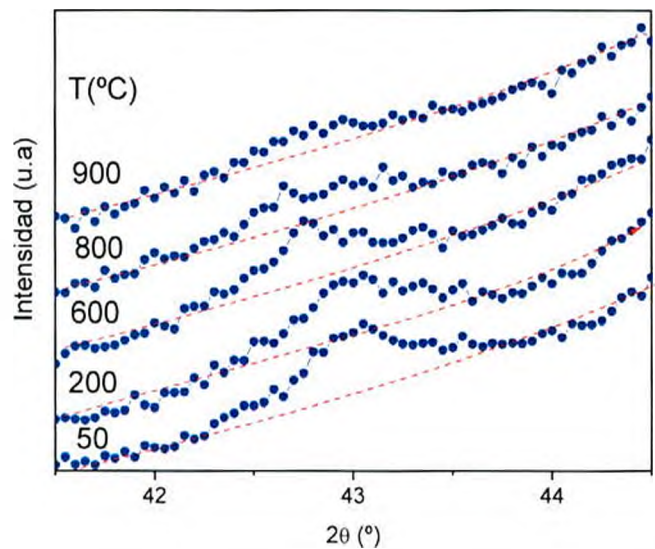
Las soluciones sólidas nanoestructuradas de  $ZrO_2$ -10 y 11 %molar  $Sc_2O_3$  presentan, como se vio anteriormente, la forma  $t''$  de la estructura tetragonal. En estas muestras, se estudió la variación de la reflexión (112) de la estructura tetragonal en función de la temperatura. En las Figuras 3.13 y 3.14 se muestra la región cercana al pico (112) medido a diferentes temperaturas entre 50 y  $900^\circ C$  para ambas muestras. Se puede ver claramente que este pico tiende a desaparecer al incrementar la temperatura, indicando cualitativamente que existe una transición  $t''$ -cúbica.

Para ambas muestras, se calcularon los valores de  $z(O)$  a partir de la ecuación (3.3) para las diferentes temperaturas, lo cual es informado en la Tabla 3.4 y en las Figuras 3.15 y 3.16 para  $ZrO_2$ -10 y 11 %molar  $Sc_2O_3$ , respectivamente. Puede observarse que en ambos casos el valor de  $z(O)$  se aproxima a 0,25 al incrementarse la temperatura, confirmando la existencia de la transformación  $t''$ -cúbica. Extrapolando estos datos con una función cuadrática simple, se estimó que las temperaturas críticas de esta transformación  $t''$ -cúbica

son 1340 y 1080°C para las soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ -10 y 11 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , respectivamente.



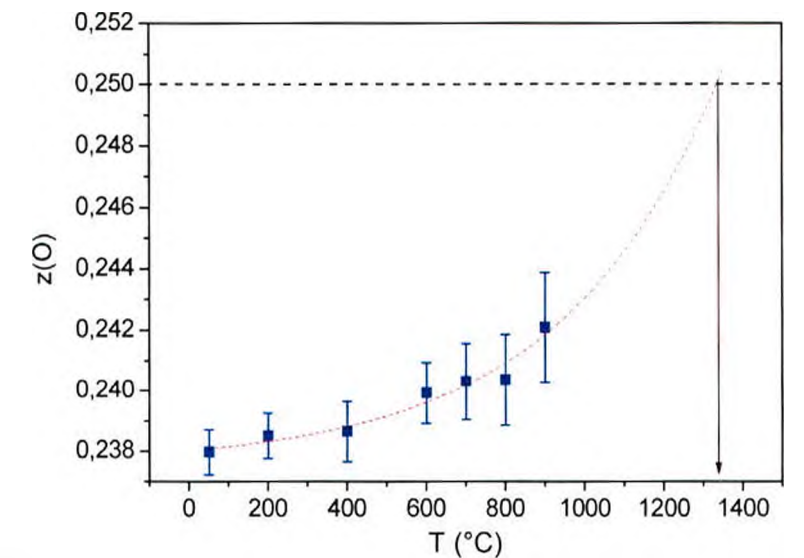
**Figura 3.13:** Perfil del pico de Bragg (112) de la estructura tetragonal medido a diferentes temperaturas, en enfriamiento desde 900°C, para polvos de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinado a 850°C ( $\langle D \rangle = 25$  nm).



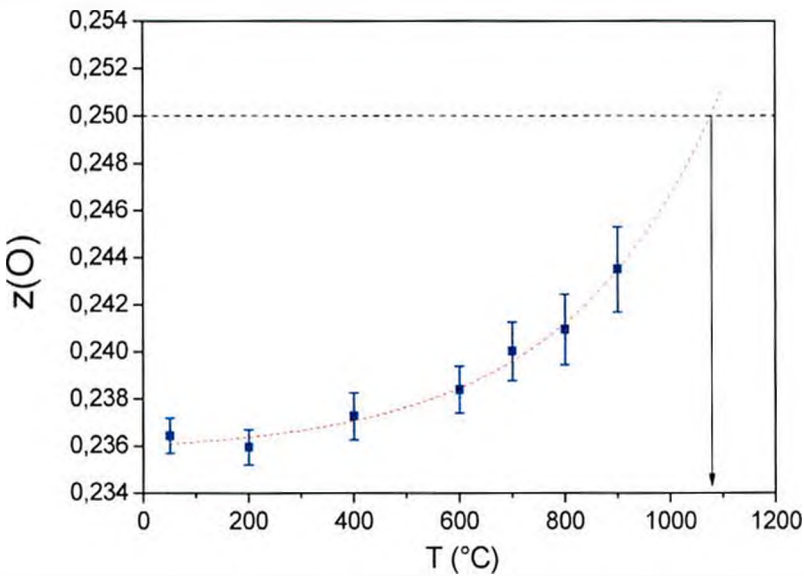
**Figura 3.14:** Perfil del pico de Bragg (112) de la estructura tetragonal medido a diferentes temperaturas, en enfriamiento, desde 900°C para polvos de  $\text{ZrO}_2$ -11 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a 850°C ( $\langle D \rangle = 25$  nm).

**Tabla 3.4:** Coordenada fraccionaria  $z(O)$  en función de la temperatura para las soluciones sólidas de  $ZrO_2$ -10 y 11% molar  $Sc_2O_3$  con  $\langle D \rangle = 25$  nm.

| T (°C) | z(O)          |               |
|--------|---------------|---------------|
|        | 10% $Sc_2O_3$ | 11% $Sc_2O_3$ |
| 50     | 0,2379(8)     | 0,2364(8)     |
| 200    | 0,2385(8)     | 0,2359(8)     |
| 400    | 0,239(1)      | 0,237(1)      |
| 600    | 0,240(1)      | 0,238(1)      |
| 700    | 0,240(1)      | 0,240(1)      |
| 800    | 0,240(1)      | 0,241(2)      |
| 900    | 0,242(2)      | 0,243(2)      |



**Figura 3.15:** Coordenada fraccionaria  $z(O)$  en función de la temperatura para la muestra de  $ZrO_2$ -10 %molar  $Sc_2O_3$  calcinada a 850°C ( $\langle D \rangle = 25$  nm). La flecha indica la temperatura crítica para la transformación t''-cúbica.



**Figura 3.16:** Coordenada fraccionaria  $z(O)$  en función de la temperatura para la muestra de  $ZrO_2$ -11 %molar  $Sc_2O_3$  calcinada a 850°C ( $\langle D \rangle = 25$  nm). La flecha indica la temperatura crítica para la transformación t''-cúbica.

Por último, a partir de refinamientos mediante el método de Rietveld de los datos de S-XPD medidos a 50 y 900°C en ambas muestras, fue posible confirmar que los cationes se ubican en una celda cúbica en ambos extremos de temperatura, confirmando que la transición de fases sólo se relaciona con los iones O<sup>2-</sup>. Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 3.5.

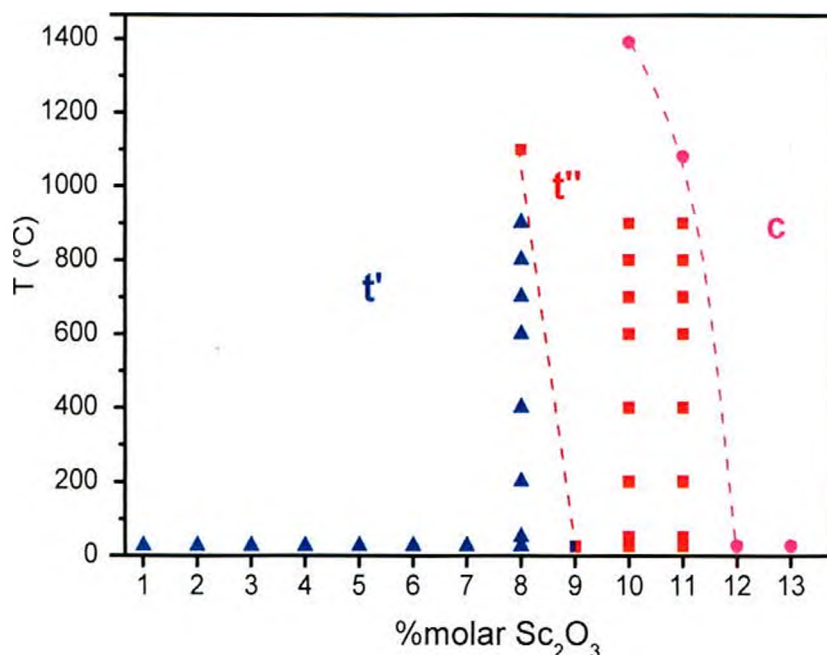
**Tabla 3.5.** Parámetros estructurales determinados por refinamientos mediante el método de Rietveld y los respectivos factores de acuerdo para los datos de S-XPD medidos a 50 y 900°C para las soluciones sólidas de ZrO<sub>2</sub>-10 y 11 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con <D> = 25 nm.

| X<br>%molar | T(°C) | Fase   | a<br>(Å)  | c<br>(Å)  | B(Zr;Sc)<br>(Å <sup>2</sup> ) | B(O)<br>(Å <sup>2</sup> ) | R <sub>p</sub> | R <sub>wp</sub> | R <sub>exp</sub> |
|-------------|-------|--------|-----------|-----------|-------------------------------|---------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| 10          | 50    | t''    | 5,0901(1) | 5,0907(2) | 0,80(3)                       | 2,05(9)                   | 6,35           | 8,79            | 2,64             |
|             | 900   | Cúbica | 5,1332(5) | -         | 1,36(3)                       | 2,11(8)                   | 5,85           | 7,34            | 2,64             |
| 11          | 50    | t''    | 5,0882(1) | 5,0882(1) | 1,08(3)                       | 2,83(9)                   | 6,14           | 7,88            | 2,66             |
|             | 900   | Cúbica | 5,1297(1) | -         | 1,745(5)                      | 4,17(2)                   | 5,65           | 7,01            | 2,58             |

### 3.2.3 Diagrama de fases metaestables de soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A partir de los resultados de los estudios realizados por S-XPD y espectroscopía Raman para polvos sintetizados por gelificación-combustión, se construyó un diagrama de fases para soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaños de cristalita promedio <D> = 25 nm, en el rango de composición de 1 a 13 %molar. El mismo se muestra en la Figura 3.17.

Observamos que los materiales sintetizados son monofásicos, presentando la forma t' de la fase tetragonal en el rango de 1 a 9 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la forma t'' entre 9 y 12 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y fase cúbica por encima de esta composición. A partir de las transiciones de fases observadas en los estudios a alta temperatura (transición t'/t'' en 8 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y t''/cúbica en 10 y 11 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hemos podido delimitar los campos de fase tetragonal t', tetragonal t'' y cúbica.



**Figura 3.17:** Diagrama de fases metaestables del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  propuesto a partir de nuestros resultados para soluciones sólidas nanoestructuradas y homogéneas en composición con tamaño medio de cristalita de  $\langle D \rangle = 25$  nm.

Este diagrama de fases metaestables posee diferencias considerables con el diagrama de equilibrio y con el diagrama de fases metaestables informados en la literatura para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  presentados en el Capítulo 2, ambos determinados para materiales con tamaños de grano mayores (no nanométricos), que discutiremos a continuación [18,19]. Teniendo en cuenta las importantes diferencias encontradas y los pocos estudios que existen en la literatura sobre la influencia del tamaño de cristalita en los diagramas de fases, consideramos que el diagrama de fases para soluciones sólidas nanoestructuradas homogéneas en composición de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  de la Figura 3.17 es un aporte muy importante de esta tesis doctoral.

Para bajos contenidos de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (1-6 %molar), la mezcla de tetragonal y monoclinica es estable a temperatura ambiente. En nuestro caso observamos que, en lugar de esta mezcla, se retiene la fase t' en los polvos de tamaño de cristalita promedio de 10 nm, mientras que en los calcinados a  $850^\circ\text{C}$ , de tamaño de cristalita de 25 nm, aparecen sólo trazas de fase monoclinica en 1 y 2 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Esto es consistente con lo que sucede en otros sistemas basados en  $\text{ZrO}_2$ , y con la existencia de un tamaño de cristalita crítico para la retención de la fase tetragonal. Esto fue propuesto originalmente por Garvie en 1965 [20,21] y es

consistente con trabajos recientes de diversos autores [3,22-24]. Además se ha observado que la estabilidad de la fase tetragonal también puede depender del grado de aglomeración de los polvos y del proceso de síntesis [23].

En el mismo sentido, es importante destacar que, según la literatura, tanto en el diagrama de equilibrio como en el de fases metaestables para soluciones sólidas homogéneas en composición se observa la aparición de las fases  $\beta$  y/o  $\gamma$  de estructura romboédrica, en el rango de 9 a 15 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [18,19], las cuales no se detectaron en nuestros materiales. Éste es un resultado novedoso de esta tesis doctoral, que discutiremos en detalle en la próxima sección.

Por otra parte, podemos mencionar que el diagrama de fases presentado aquí para soluciones nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  es cualitativamente similar a diagramas de fases metaestables correspondientes a otros sistemas basados en  $\text{ZrO}_2$ , como  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  con tamaños de grano micrométricos [19].

El mecanismo por el cual las fases romboédricas  $\beta$  y  $\gamma$  son suprimidas en favor de las fases cúbica y de la forma  $t''$  de la fase tetragonal en cristalitas cuyo tamaño es el orden de los nanómetros, aún no ha sido dilucidado y se analizará en la próxima sección. En otros sistemas nanocristalinos o de granos finos se han observado comportamientos similares y se han propuesto diferentes teorías para explicar este fenómeno. Entre ellas se pueden mencionar: falta de nucleación, presión interna debido a la curvatura de la partícula y diferencia de energía interna entre los polimorfos [20-24].

En particular, este último mecanismo ha sido propuesto por Garvie para la retención de fases en sistemas nanocristalinos basados en  $\text{ZrO}_2$  [20,21]. Si bien este autor no estudió el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , se podría proponer el mismo mecanismo para explicar la retención de las fases  $t''$  y cúbica en el lugar de las fases  $\beta$  y  $\gamma$  en nuestras soluciones sólidas nanoestructuradas. La energía de superficie de un sólido proviene del hecho de que en la superficie los átomos o iones experimentan fuerzas de atracción asimétricas hacia el interior de la cristallita. Así, los enlaces de la superficie son los que gobiernan la energía de superficie. Cuando un material atraviesa un proceso endotérmico, los enlaces se vuelven más débiles y la energía de superficie es menor. Por lo tanto, según este autor, una fase de alta temperatura tiene una energía de superficie menor que una fase de baja temperatura [20,21].

### 3.3 Evolución de las fases con el tamaño de cristalita

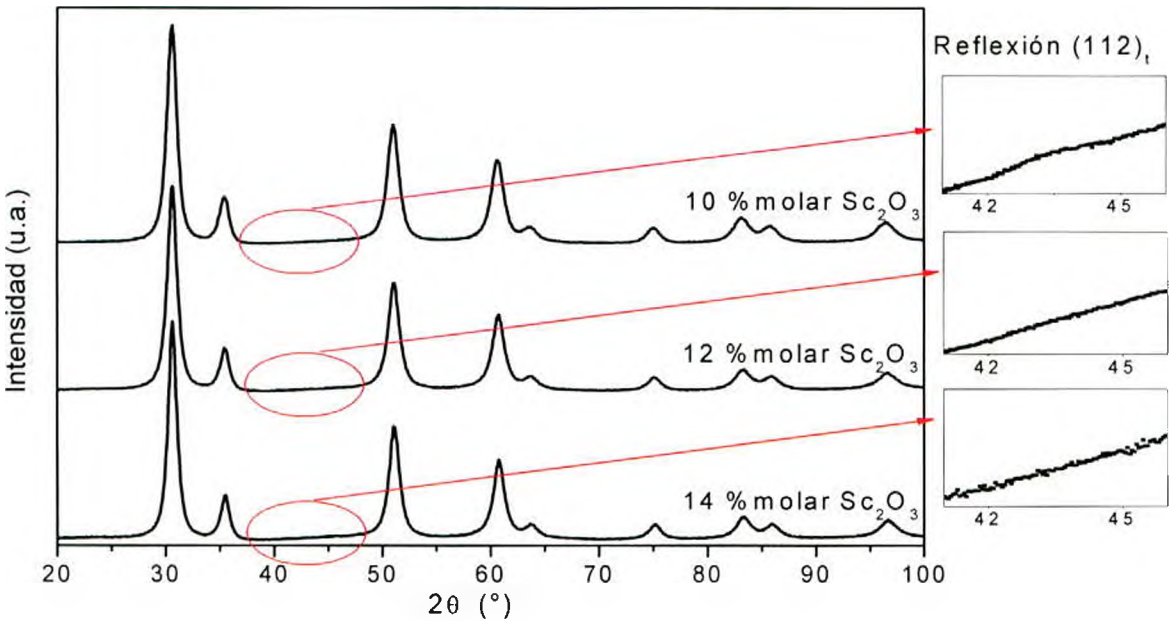
En la sección anterior hemos construido un diagrama de fases metaestables para polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  con tamaño de cristalita promedio de aproximadamente 25 nm. Se observó que el mismo presenta notables diferencias con el diagrama de fases de este sistema determinado por otros autores para materiales con granos no nanométricos [18,19]. Por lo tanto, es de particular interés revelar cómo se modifica el diagrama de fases al aumentar el tamaño medio de cristalita (desde el sistema nanocristalino hasta el microcristalino) para caracterizar el fenómeno de retención de fases y comprender sus mecanismos.

En esta sección, se presenta un estudio sistemático sobre la evolución de las fases presentes con el tamaño de cristalita, entre 10 y 100 nm, en un rango de composición de  $\text{ZrO}_2\text{-10 a 14 \%molar Sc}_2\text{O}_3$ . La identificación de las fases se realizó por las técnicas de S-XPD y espectroscopía Raman. Asimismo, a partir de los estudios realizados por S-XPD, fue posible cuantificar las fases presentes, lo que permitió la construcción de un diagrama de estabilidad de fases en función de la composición y del tamaño medio de cristalita, en el que se muestra cómo las fases presentes en polvos nanoestructurados evolucionan gradualmente hacia las fases de equilibrio.

#### 3.3.1 Difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón

Se obtuvieron muestras con diferentes tamaños de cristalita realizando tratamientos térmicos a polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-10, 12 y 14 \%molar Sc}_2\text{O}_3$  (sintetizados por gelificación-combustión) a temperaturas entre 650 y 1200°C. Los tamaños de cristalita promedio resultaron en el rango de 8,5 a 110 nm, calculados mediante la ecuación de Scherrer, ecuación (3.1), como se presentará en detalle más adelante. Las fases presentes fueron analizadas por el método de Rietveld, permitiendo la determinación de la abundancia de las mismas, sus parámetros estructurales y en ciertos casos, donde se encontró una fuerte superposición de picos de diferentes fases, el ancho de los picos para el cálculo del tamaño medio de cristalita mediante la ecuación de Scherrer.

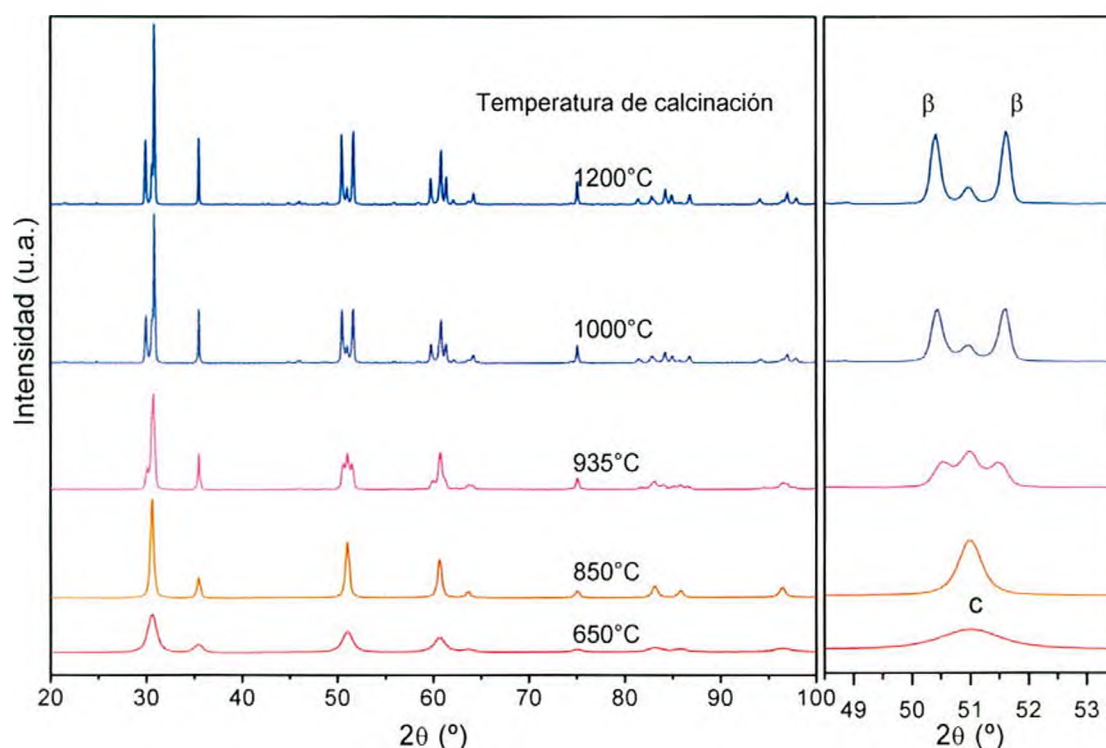
Las muestras calcinadas a 650 y 850°C pueden ser indexadas con una única fase de estructura cúbica o tetragonal. En el caso de las muestras de 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  se observó simetría cúbica y para la muestra de 10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  se identificó la forma t" de la estructura tetragonal. Si bien todas las muestras pueden ser refinadas utilizando simetría cúbica, la determinación de la forma t" se decidió en virtud de la presencia o ausencia del pico (112) de la fase tetragonal, medido con alta intensidad y tiempos de conteo largos. Este procedimiento fue explicado con detalle en la sección experimental. En la Figura 3.18 pueden observarse los difractogramas correspondientes a las muestras calcinadas a 650°C, en la cual también se presenta la región del pico (112) de la fase tetragonal, medida con un alto tiempo de conteo por paso. En el caso de las muestras calcinadas a 850°C se obtuvieron difractogramas similares.



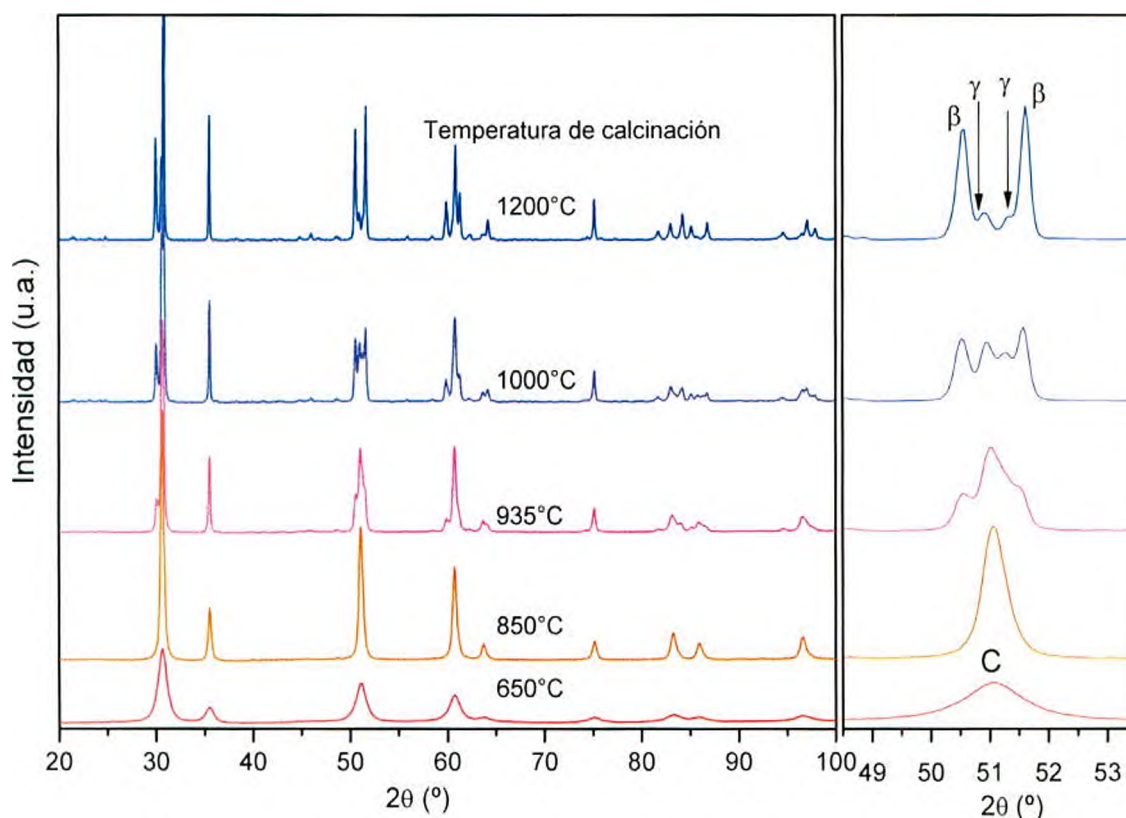
**Figura 3.18:** Diagramas de S-XPD para polvos de  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a 650°C. Se muestra el detalle de la región del pico (112) de la fase tetragonal, tomada con tiempos de conteo largos.

En las Figuras 3.19, 3.20 y 3.21 se muestran los difractogramas obtenidos para los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , respectivamente, tratados a diferentes temperaturas. Un análisis cualitativo preliminar de los mismos nos permite distinguir las fases presentes y comprender, en una primera aproximación, cómo el sistema evoluciona al aumentar la temperatura de calcinación, es decir, el tamaño medio de cristalita. Como puede observarse, las

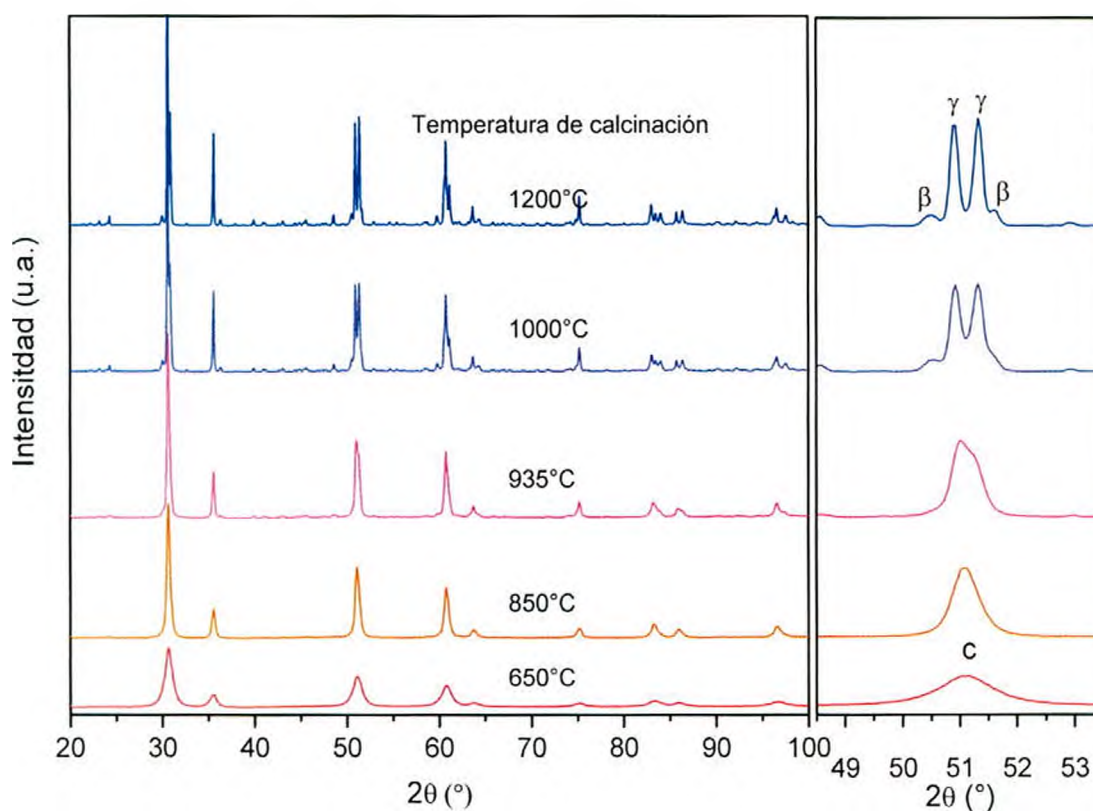
muestras calcinadas a 935°C y por encima de esa temperatura presentan, en todos los casos, picos que no corresponden a las simetrías cúbicas ni tetragonales. En dichas figuras se muestra ampliada la zona correspondiente a la reflexión (220) de la fase cúbica, lo cual permite distinguir con mayor detalle la evolución de los diagramas. Así puede observarse que, en el caso de la muestra de 10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , el pico (220) se divide en dos nuevos picos que pueden ser asignados a una fase de simetría romboédrica, conocida como fase  $\beta$ , a partir de una temperatura de calcinación de 935°C.



**Figura 3.19:** Diagramas de S-XPD obtenidos para los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a 650, 850, 935, 1000 y 1200°C. Se muestra ampliada la zona correspondiente a la reflexión (220) de la fase cúbica.



**Figura 3.20:** Diagramas de S-XPD obtenidos para los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a 650, 850, 935, 1000 y 1200°C. Se muestra ampliada la zona correspondiente a la reflexión (220) de la fase cúbica.



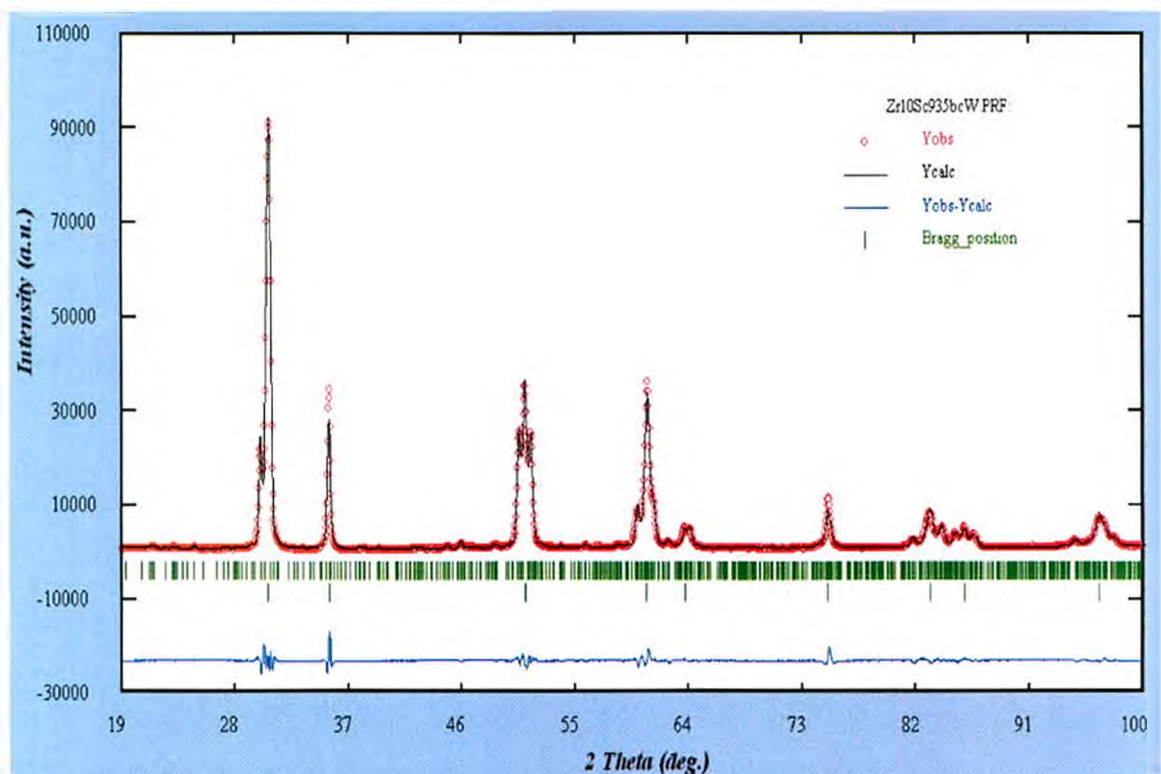
**Figura 3.21:** Diagramas de S-XPD obtenidos para los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a 650, 850, 935, 1000 y 1200°C. Se muestra ampliada la zona correspondiente a la reflexión (220) de la fase cúbica.

En los diagramas de las muestras cuyo contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  es 12 y 14 %molar, el pico (220) de la estructura cúbica se transforma en cuatro nuevos picos bien definidos, dos de los cuales pertenecen a la fase  $\beta$  y los otros dos a la fase  $\gamma$ , ambas de simetría romboédrica. Nuevamente, esto ocurre a partir de una temperatura de calcinación de 935°C. En todos los casos, la intensidad integrada de los picos de Bragg de la fase cúbica o de la forma  $t''$  (en el caso de 10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) disminuye para tamaños de cristalita crecientes, lo que indica que disminuye la concentración de estas fases metaestables, que fueron retenidas en las muestras de menor tamaño de cristalita.

### 3.3.1.1 Análisis mediante el método de Rietveld

El ajuste de los datos mediante el método de Rietveld se realizó con éxito en todas las muestras estudiadas. Cabe mencionar que, si bien en la bibliografía no hay total acuerdo respecto a la estructura de la fase  $\beta$ , en nuestro caso la estructura determinada por Wurst *et al.* permitió un buen ajuste de todas las reflexiones observadas en los difractogramas que correspondían a dicha fase, tanto las intensas como las débiles, que son muy numerosas [10]. A modo de ejemplo, en la Figura 3.22 se muestra el ajuste obtenido para una muestra calcinada a 935°C, que contiene una mezcla de las fases cúbica y  $\beta$ , en la cual puede observarse el alto grado de acuerdo entre el diagrama experimental (rojo) y el calculado (negro).

Los tamaños de cristalita de los polvos calcinados a diferentes temperaturas, las fases presentes y sus respectivas concentraciones, determinadas mediante el método de Rietveld con la ec. (3.2), se presentan en la Tabla 3.6. Se observa que el tamaño de cristalita, en este rango de composición, es aproximadamente independiente del contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , resultando en los rangos de 8,5-9,5, 22-24, 29-45, 55-65 y 80-110 nm para temperaturas de calcinación de 650, 850, 935, 1000 y 1200°C, respectivamente. De aquí en adelante se asumirán valores típicos para  $\langle D \rangle$  de 10, 25, 35, 60 y 100 nm, respectivamente.



**Figura 3.22:** Ajuste por el método de Rietveld obtenido utilizando el programa *FullProf* para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinada a  $935^\circ\text{C}$ .

**Tabla 3.6:** Fases presentes, porcentajes de las mismas (%peso) y tamaño medio de cristalita para los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a diferentes temperaturas ( $T_c$ ). El error en la última cifra significativa se indica entre paréntesis.

| $\text{Sc}_2\text{O}_3$<br>(% molar) | $T_c(^{\circ}\text{C})$ | Fase/s                    | Tamaño de cristalita promedio<br>(nm) |                     |                     | Porcentaje de fase<br>(%peso) |         |          |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|---------|----------|
|                                      |                         |                           | $t''/c$                               | $\beta$             | $\gamma$            | $t''/c$                       | $\beta$ | $\gamma$ |
| 10                                   | 650                     | $t''$                     | 8,5(6)                                | -                   | -                   | 100                           | -       | -        |
|                                      | 850                     | $t''$                     | 24(2)                                 | -                   | -                   | 100                           | -       | -        |
|                                      | 935                     | $t'' + \beta$             | 29(2)                                 | 38(3)               | -                   | 50(1)                         | 50(1)   | -        |
|                                      | 1000                    | $t'' + \beta$             | 60(5)                                 | 65(5)               | -                   | 22,0(4)                       | 78,0(7) | -        |
|                                      | 1200                    | $c$ (o $t''$ )+ $\beta^*$ | $1,0(1) \cdot 10^2$                   | $1,0(1) \cdot 10^2$ | -                   | 15,2(4)                       | 84,8(9) | -        |
| 12                                   | 650                     | $c$                       | 9,0(7)                                | -                   | -                   | 100                           | -       | -        |
|                                      | 850                     | $c$                       | 24(2)                                 | -                   | -                   | 100                           | -       | -        |
|                                      | 935                     | $\beta + \gamma + c$      | 45(4)                                 | 42(4)               | 33(3)               | 39(1)                         | 40(1)   | 21(1)    |
|                                      | 1000                    | $\beta + \gamma + c$      | 55(5)                                 | 65(6)               | 55(5)               | 23(1)                         | 55(1)   | 22(1)    |
|                                      | 1200                    | $\beta + \gamma$          | -                                     | 80(7)               | 90(9)               | -                             | 83,7(9) | 16,3(5)  |
| 14                                   | 650                     | $c$                       | 9,5(7)                                | -                   | -                   | 100                           | -       | -        |
|                                      | 850                     | $c$                       | 22(2)                                 | -                   | -                   | 100                           | -       | -        |
|                                      | 935                     | $c + \gamma$              | 36(4)                                 | -                   | 42(4)               | 40(1)                         | -       | 60(1)    |
|                                      | 1000                    | $\gamma + \beta$          | -                                     | 60(5)               | 65(6)               | -                             | 13,5(5) | 86,5(9)  |
|                                      | 1200                    | $\gamma + \beta$          | -                                     | 80(8)               | $1,1(1) \cdot 10^2$ | -                             | 11,8(3) | 88,2(8)  |

\*: No se pueden distinguir claramente la forma  $t''$  y la fase cúbica.

A partir de los resultados de la Tabla 3.6, podemos decir que el análisis por el método de Rietveld confirmó las predicciones realizadas en forma cualitativa respecto a las fases presentes en los polvos, pudiendo además cuantificar y caracterizar estructuralmente las fases presentes. Se observa claramente que el porcentaje de fase cúbica o t'' disminuye progresivamente con el tamaño de cristalita en todos los casos, a partir de un tamaño de cristalita de 35 nm.

En la Tabla 3.7 se informan los valores de los parámetros estructurales que caracterizan a las fases presentes y los parámetros que indican la bondad de los ajustes realizados. Los parámetros de red obtenidos de los refinamientos se encuentran en acuerdo con los informados en la literatura [10,13,16].

**Tabla 3.7:** Resultados de los refinamientos obtenidos mediante el método de Rietveld en polvos de ZrO<sub>2</sub>-10, 12 y 14 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a distintas temperaturas (T<sub>C</sub>). El error en la última cifra significativa se indica entre paréntesis.

| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%molar) | T <sub>C</sub><br>(°C) | Fase           | Grupo<br>espacial    | a<br>(Å)   | c<br>(Å)    | B(Zr,Sc)<br>(Å <sup>2</sup> ) | B(O)<br>(Å <sup>2</sup> ) | R <sub>p</sub> | R <sub>wp</sub> | R <sub>exp</sub> |
|--------------------------------------------|------------------------|----------------|----------------------|------------|-------------|-------------------------------|---------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| 10                                         | 650                    | t''            | P4 <sub>2</sub> /nmc | 5,0878(4)  | 5,089(1)    | 1,05(4)                       | 2,4(1)                    | 5,89           | 7,9             | 2,46             |
|                                            | 850                    | t''            | P4 <sub>2</sub> /nmc | 5,0887(3)  | 5,0891(7)   | 0,99(2)                       | 2,72(7)                   | 6,07           | 8,01            | 2,41             |
|                                            | 935                    | c <sup>a</sup> | Fm <sub>3</sub> m    | 5,08864(5) | 17,9404(2)  | 0,60(3)                       | 1,70(8)                   | 7,33           | 9,44            | 2,31             |
|                                            |                        | β              | R <sub>3</sub>       | 19,8531(3) |             |                               |                           |                |                 |                  |
|                                            | 1000                   | c <sup>a</sup> | Fm <sub>3</sub> m    | 5,09284(3) | 18,00867(9) | 0,38(3)                       | 1,10(9)                   | 8,48           | 11,0            | 2,26             |
|                                            |                        | β              | R <sub>3</sub>       | 19,8244(1) |             |                               |                           |                |                 |                  |
|                                            | 1200                   | c              | Fm <sub>3</sub> m    | 5,09189(2) | 18,02770(7) | 0,39(9)                       | 0,23(3)                   | 9,1            | 11,5            | 2,24             |
|                                            |                        | β              | R <sub>3</sub>       | 19,8153(1) |             |                               |                           |                |                 |                  |
| 12                                         | 650                    | c              | Fm <sub>3</sub> m    | 5,0850(1)  | 17,9311(2)  | 1,21(3)                       | 2,94(8)                   | 6,32           | 5,54            | 2,04             |
|                                            | 850                    | c              | Fm <sub>3</sub> m    | 5,08396(5) |             | 1,21(3)                       | 3,03(9)                   | 11,1           | 12,8            | 2,42             |
|                                            | 935                    | c              | Fm <sub>3</sub> m    | 5,08321(5) | 17,4798(2)  | 0,67(3)                       | 1,35(8)                   | 7,88           | 9,54            | 2,38             |
|                                            |                        | β              | R <sub>3</sub>       | 19,8476(3) |             |                               |                           |                |                 |                  |
|                                            |                        | γ              | R <sub>3</sub>       | 9,5368(1)  |             |                               |                           |                |                 |                  |
|                                            | 1000                   | c              | Fm <sub>3</sub> m    | 5,08351(4) | 17,9550(1)  | 0,50(3)                       | 0,20(9)                   | 9,43           | 11,5            | 2,32             |
|                                            |                        | β              | R <sub>3</sub>       | 19,8305(2) |             |                               |                           |                |                 |                  |
|                                            |                        | γ              | R <sub>3</sub>       | 9,5381(1)  |             |                               |                           |                |                 |                  |
| 14                                         | 1200                   | β              | R <sub>3</sub>       | 19,8266(1) | 17,963(1)   | 0,26(4)                       | 0,1(1)                    | 11,5           | 14,4            | 2,3              |
|                                            |                        | γ              | R <sub>3</sub>       | 9,5409(9)  | 17,4792(2)  |                               |                           |                |                 |                  |
|                                            | 650                    | c              | Fm <sub>3</sub> m    | 5,07838(1) | 17,4869(2)  | 1,34(4)                       | 3,22(9)                   | 7,01           | 9,09            | 2,7              |
|                                            | 850                    | c              | Fm <sub>3</sub> m    | 5,08254(6) |             | 1,38(3)                       | 3,41(8)                   | 9,3            | 11,0            | 2,58             |
|                                            | 935                    | c              | Fm <sub>3</sub> m    | 5,08550(4) | 17,9736(2)  | 0,80(3)                       | 1,55(8)                   | 8,44           | 10,1            | 2,46             |
|                                            |                        | γ              | R <sub>3</sub>       | 9,5399(1)  |             |                               |                           |                |                 |                  |
|                                            | 1000                   | β              | R <sub>3</sub>       | 19,8538(2) | 17,48248(9) | 0,13(9)                       | 0,41(3)                   | 9,63           | 12,0            | 2,32             |
|                                            |                        | γ              | R <sub>3</sub>       | 9,54114(6) |             |                               |                           |                |                 |                  |
|                                            | 1200                   | β              | R <sub>3</sub>       | 19,8297(1) | 17,9900(1)  | 0,29(3)                       | 0,03(9)                   | 9,48           | 11,8            | 2,38             |
|                                            |                        | γ              | R <sub>3</sub>       | 9,54110(4) | 17,46648(6) |                               |                           |                |                 |                  |

<sup>a</sup>: En estos refinamientos se propuso una simetría cúbica para simplificar el análisis.

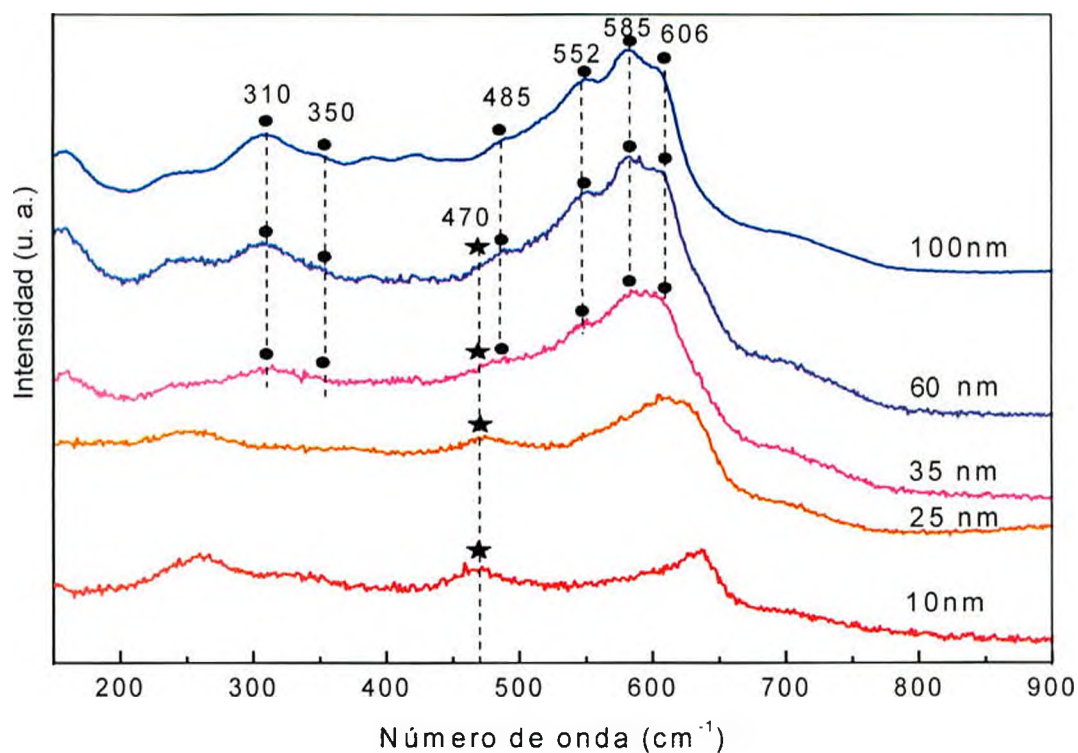
En el caso de muestras con mezcla de fases, la fase cúbica y la forma  $t''$  de la fase tetragonal no pueden distinguirse claramente mediante S-XPD, ya que el pico (112) se encuentra superpuesto con otras reflexiones débiles provenientes de la fase  $\beta$ . Por lo tanto, dicha caracterización se realizó mediante espectroscopía Raman. Los estudios complementarios realizados por esta técnica se describen a continuación.

### 3.3.2 Espectroscopía Raman

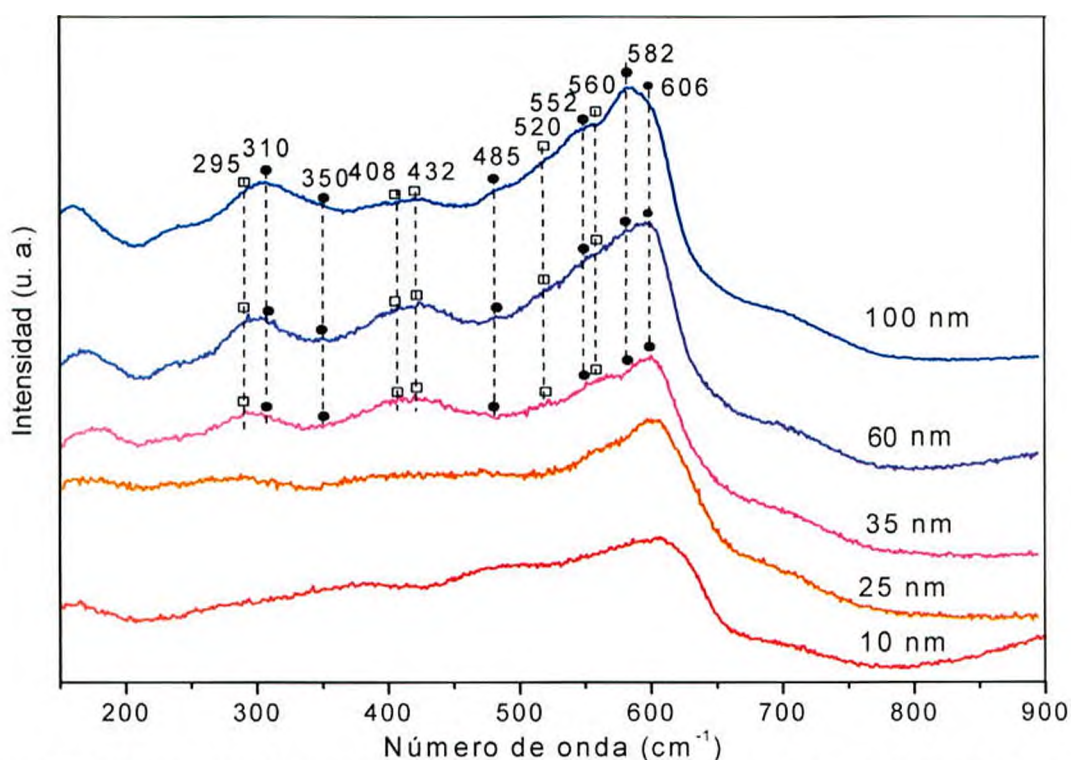
Los espectros Raman de las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con diferentes tamaños de cristalita se muestran en las Figuras 3.23, 3.24 y 3.25, respectivamente. Como una característica general de los espectros puede observarse que las bandas Raman se hacen más anchas para menores tamaños de cristalita y más finas para aquellas de tamaño de cristalita mayores.

Los resultados del análisis de las mediciones de espectroscopía Raman confirman la existencia de las diferentes fases caracterizadas por S-XPD. Provee, además, información complementaria, ya que permite discriminar entre la fase cúbica y la forma  $t''$  de la fase tetragonal en muestras con mezclas de fases. Como ya se mencionó, en estos casos el pico (112) de la fase tetragonal no pudo ser adecuadamente distinguido debido al enmascaramiento del mismo por picos de las fases romboédricas.

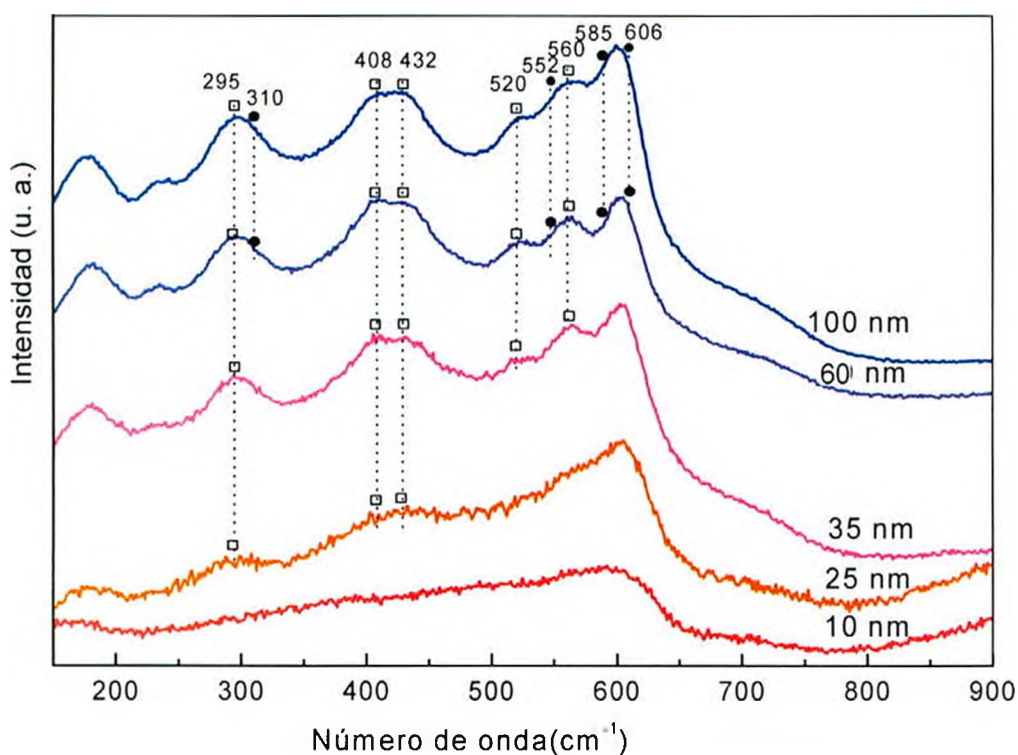
La banda ubicada a aproximadamente  $470\text{ cm}^{-1}$ , característica de la estructura tetragonal, se indica con una estrella (★). Su presencia confirma la forma  $t''$  para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , con tamaños de cristalita promedio de  $\langle D \rangle \approx 10\text{ nm}$  y  $25\text{ nm}$  (calcinadas a  $650$  y  $850^\circ\text{C}$ , respectivamente). La presencia de dicho modo Raman es, además, evidente en los espectros correspondientes a  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 35$  y  $60\text{ nm}$ , y la misma no se puede resolver en el caso de la muestra con  $\langle D \rangle \approx 100\text{ nm}$ . Las bandas a  $310$ ,  $350$ ,  $485$ ,  $552$ ,  $585$  y  $606\text{ cm}^{-1}$ , observadas en los espectros de las muestras con  $\langle D \rangle \approx 35$ ,  $60$  y  $100\text{ nm}$ , marcadas con círculos llenos (●), pueden asignarse a la fase  $\beta$  [13].



**Figura 3.23:** Espectros Raman obtenidos para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con diferentes tamaños de cristalita (indicados en la figura). ★: modo característico de la fase tetragonal. ●: modos característicos de la fase  $\beta$ .



**Figura 3.24:** Espectros Raman obtenidos para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con diferentes tamaños de cristalita (indicados en la figura). □: Modos característicos de la fase  $\gamma$ . ●: Modos característicos de la fase  $\beta$ .



**Figura 3.25:** Espectros Raman obtenidos para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con diferentes tamaños de cristalita (indicados en la figura).  $\square$ : modos característicos de la fase  $\gamma$ .  $\bullet$ : modos característicos de la fase  $\beta$ .

En el caso de las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (Figura 3.24), no se distingue claramente la presencia de la banda Raman a  $470\text{ cm}^{-1}$ . Si bien se observa una suave subida en el espectro, la misma es más ancha que la observada en el espectro correspondiente a la muestra de 10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y es muy débil. Por lo tanto, puede confirmarse que las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 10$  y  $25\text{ nm}$  poseen estructura cúbica. Los espectros correspondientes a las muestras con  $\langle D \rangle \approx 35, 60$  y  $100\text{ nm}$  presentaron picos de la fase  $\beta$  y picos adicionales a  $295, 408, 432, 520$  y  $560\text{ cm}^{-1}$  (marcados con cuadrados vacíos  $\square$ ) que se asignaron a la fase  $\gamma$  [16].

La ausencia de la banda a  $470\text{ cm}^{-1}$  en la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 10\text{ nm}$  revela la presencia de estructura cúbica en lugar de tetragonal, mientras que las bandas asociadas a la fase  $\gamma$  se han identificado en los espectros correspondientes a las muestras con tamaños promedio de cristalita a partir de  $\langle D \rangle \approx 35\text{ nm}$  y superiores. Por lo tanto, en este caso también se confirma lo observado mediante la técnica de S-XPD.

### 3.3.3 Diagrama de estabilidad de fases a temperatura ambiente

El análisis realizado de la información obtenida por medio de S-XPD y espectroscopía Raman para las soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con diferentes tamaños promedio de cristalita nos permitió identificar y cuantificar las fases presentes en dichos materiales. Esta información nos conduce a la elaboración de un diagrama de estabilidad de fases a temperatura ambiente, en tres dimensiones, que presenta las concentraciones de las fases en función de la composición y del tamaño de cristalita. Este diagrama es presentado en la Figura 3.26.

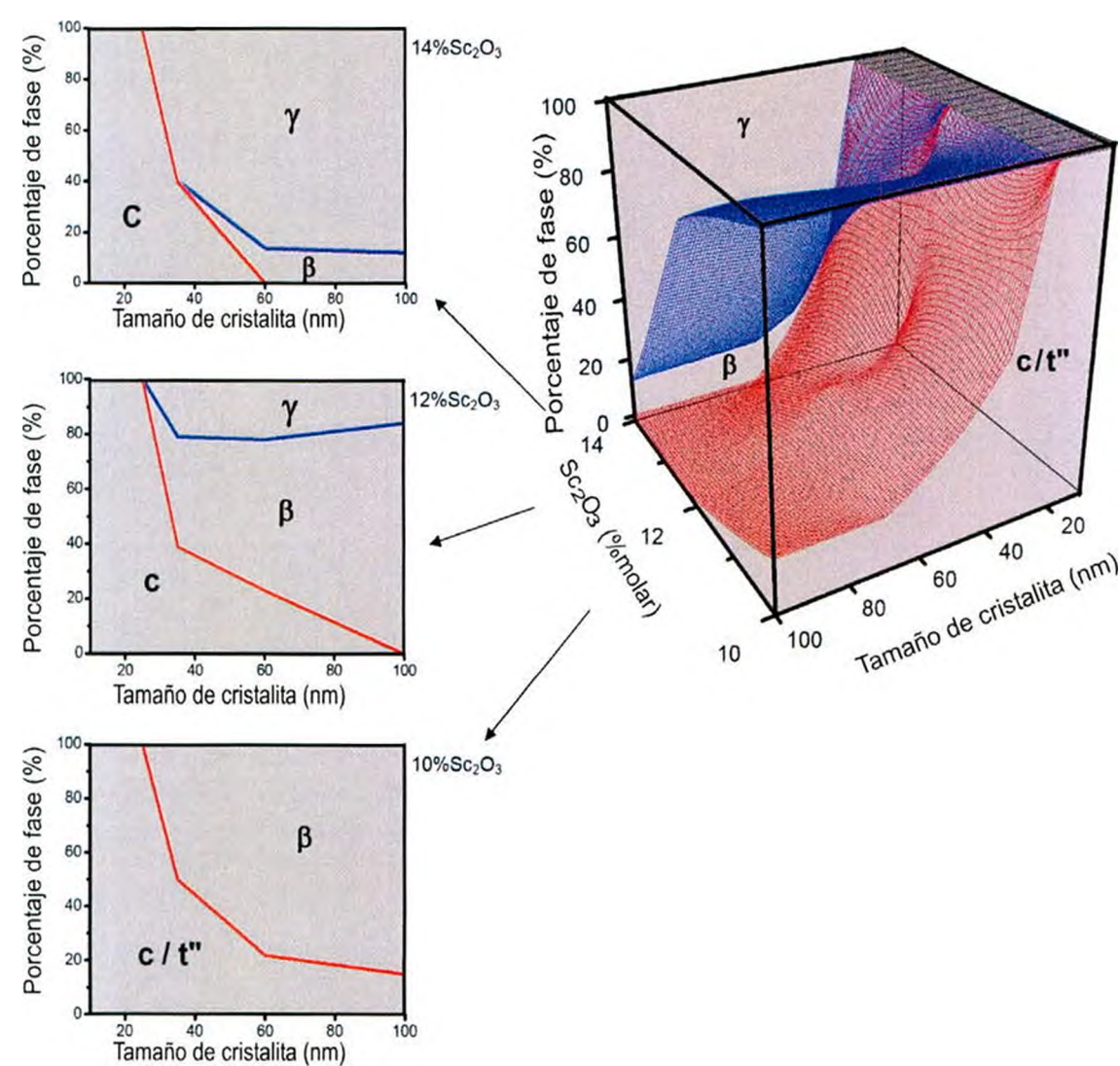
En el diagrama de estabilidad de fases propuesto se observa que, dependiendo del contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y del tamaño de cristalita, se presentan una, dos o tres fases. Así, los polvos cuyos tamaños de cristalita son menores a 25 nm son monofásicos y retienen estructuras cúbica o tetragonal. En cambio, aquéllos con tamaño medio de cristalita de  $\langle D \rangle \approx 35$  nm y por encima de este tamaño son multifásicos, evolucionando gradualmente hacia las fases de equilibrio al aumentar el tamaño de cristalita.

En la Figura 3.26 se muestran también los diagramas 2D para soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Las principales características de estos diagramas 2D son las siguientes:

I)  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : La forma  $t''$  de la fase tetragonal se retiene completamente para tamaños de cristalita de hasta  $\langle D \rangle \approx 25$  nm. Para tamaños mayores, se observa una transición desde la forma  $t''$  hacia una mezcla de 85 %peso  $\beta$  + 15 %peso cúbica para  $\langle D \rangle \approx 100$  nm. El contenido de la fase  $\beta$  se incrementa progresivamente desde 50 a 85 %peso para valores de  $\langle D \rangle$  crecientes desde 35 a 100 nm. A partir de estos resultados, el tamaño de cristalita crítico para la retención de la fase  $t''$  se puede estimar en 35 nm.

II)  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : La fase cúbica se retiene completamente para tamaños de cristalita de hasta  $\langle D \rangle \approx 25$  nm. Para  $\langle D \rangle$  mayores, la fase cúbica coexiste con las fases romboédricas ( $\beta$  y  $\gamma$ ), disminuyendo su contenido gradualmente desde 39 hasta 0 %peso con tamaños de cristalita crecientes entre 35 y 100 nm. La fase  $\beta$  aparece para tamaños de  $\langle D \rangle \approx 35$  nm y aumenta gradualmente hasta 84 %peso para  $\langle D \rangle \approx 100$  nm. La fase  $\gamma$  también aparece para tamaños de  $\langle D \rangle \geq 35$  nm y su contenido se mantiene entre 16-22 %peso.

III)  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ : las características de esta composición son similares a las observadas para las muestras con 12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , pero predomina la fase  $\gamma$  en los materiales con  $\langle D \rangle$  grande, en lugar de la fase  $\beta$ .



**Figura 3.26:** El diagrama 3D muestra las fases presentes en soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y sus concentraciones en función del contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y del tamaño medio de cristalita. Los diagramas 2D muestran las concentraciones de las fases en función del tamaño de cristalita para las tres composiciones analizadas en esta sección:  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

La información cuantitativa presentada en la Figura 3.26 muestra las condiciones en que pueden retenerse las fases  $t''$  o cúbica en soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y cómo estas fases transforman a las fases romboédricas  $\beta$  y  $\gamma$  al crecer el tamaño de cristalita, como se espera según el

diagrama de equilibrio. El estudio presentado en esta sección muestra que el tamaño de cristalita crítico para evitar estas fases, que tecnológicamente son indeseables por sus pobres propiedades eléctricas, es de 35 nm, aproximadamente. De esta manera, nuestra investigación permite proponer la retención de las fases de interés tecnológico por un efecto de tamaño de grano, sin necesidad de introducir co-dopantes. Por ello, consideramos que el diagrama presentado en la Figura 3.26 es una contribución muy importante de esta tesis doctoral.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que la retención de fases metaestables en cerámicos densos nanoestructurados o de grano fino requiere un estudio adicional, ya que las tensiones intergranulares presentes en los cerámicos de alta densidad también pueden afectar la estabilidad de las fases. Por este motivo, en esta tesis doctoral también estudiamos este tema tan importante para las aplicaciones tecnológicas de los cerámicos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Los resultados obtenidos se presentan en el Capítulo 4.

### **3.4 Transformaciones de fases e influencia del tamaño de cristalita**

Como vimos en las secciones anteriores, las muestras de polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con tamaños de cristalita iguales o superiores a 35 nm presentaron mezclas de fases en las que aparecen las fases romboédricas  $\beta$  y  $\gamma$ . En cambio, los polvos con tamaños de cristalita de 25 nm o inferiores retuvieron una sola fase:  $t''$  o cúbica (c), dependiendo de la composición.

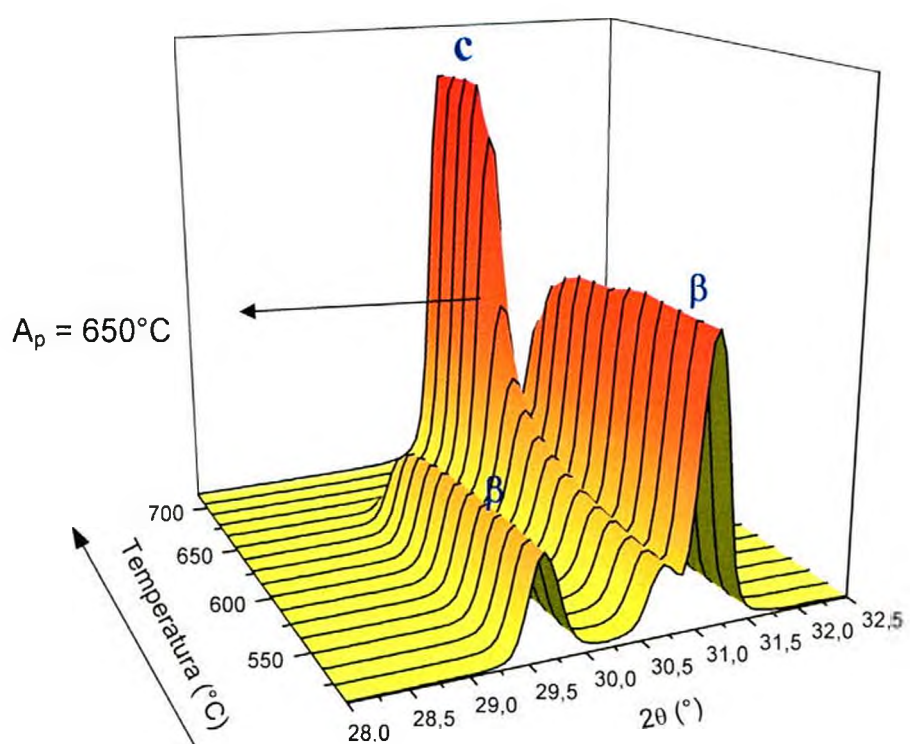
En esta sección, analizaremos las transformaciones de fases en los materiales que presentaron las fases romboédricas. Las transformaciones observadas fueron  $c$  o  $t'' \leftrightarrow \beta$  y  $c \leftrightarrow \gamma$ , como se esperaba de acuerdo a la literatura [18,19,24,25]. Estudiamos la influencia del tamaño de cristalita en las temperaturas de transformación mediante experimentos de difracción de rayos X con radiación sincrotrón a alta temperatura, cuyos resultados se presentan a continuación.

Los tamaños de cristalita de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas son los presentados en la Tabla 3.6. En la discusión que sigue continuaremos utilizando los tamaños de cristalita nominales de 35, 60 y 100 nm, como una aproximación.

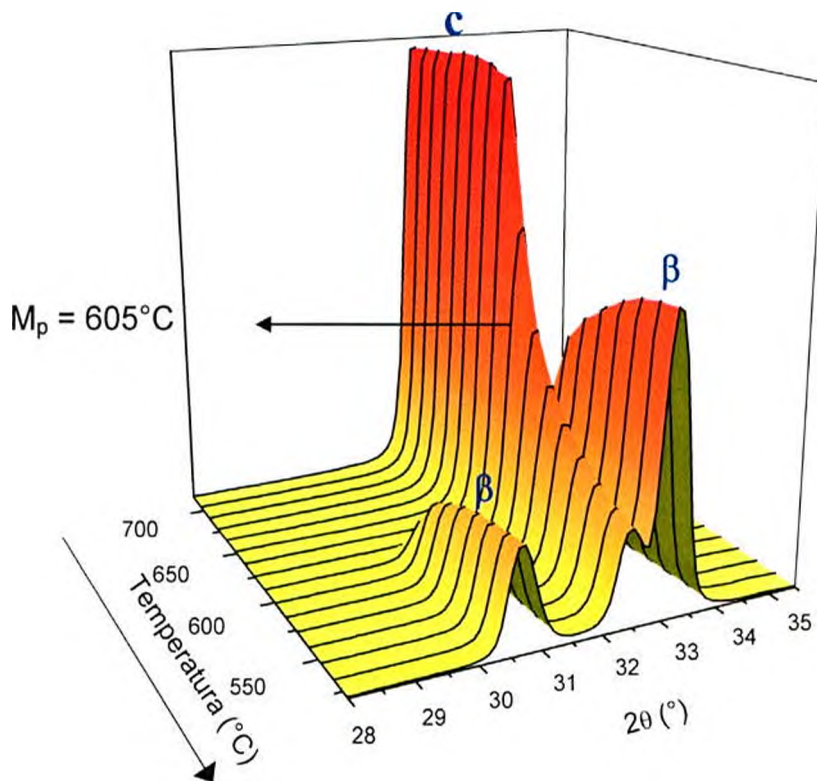
**5.4.1 Transformaciones  $\beta \leftrightarrow t''$  y  $\beta \leftrightarrow c$  en  $ZrO_2$ -10 %molar  $Sc_2O_3$**

La transformación  $\beta \leftrightarrow c$  ha sido caracterizada como una transformación de primer orden tipo martensítica, la cual presenta una histéresis entre el enfriamiento y el calentamiento [25,26].

En las Figuras 3.27 y 3.28 se muestran los difractogramas obtenidos con radiación sincrotrón para la muestra de 10 %molar  $Sc_2O_3$  con tamaño de cristalita promedio de 100 nm, medidos a alta temperatura, en calentamiento y en enfriamiento, respectivamente. Los mismos fueron tomados en la región del pico (111) de la fase cúbica o de la forma  $t''$ . A baja temperatura, se observan dos picos de la fase  $\beta$  a ambos lados del pico  $(111)_{ct''}$ , mientras que a alta temperatura se observa solamente este pico.



**Figura 3.27:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $ZrO_2$ -10 %molar  $Sc_2O_3$  con  $\langle D \rangle \approx 100$  nm, entre 500 y 700°C, en calentamiento.



**Figura 3.28:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 100$  nm, entre 400 y 700°C, en enfriamiento.

Se observa que la temperatura de transformación ocurre a diferentes temperaturas en enfriamiento y en calentamiento, en concordancia con la literatura. Hemos determinado seis temperaturas a partir de los difractogramas:

$A_s$ : el punto donde comienza la transformación, en enfriamiento

$A_p$ : el punto donde ocurrió el 50% de la transformación, en enfriamiento

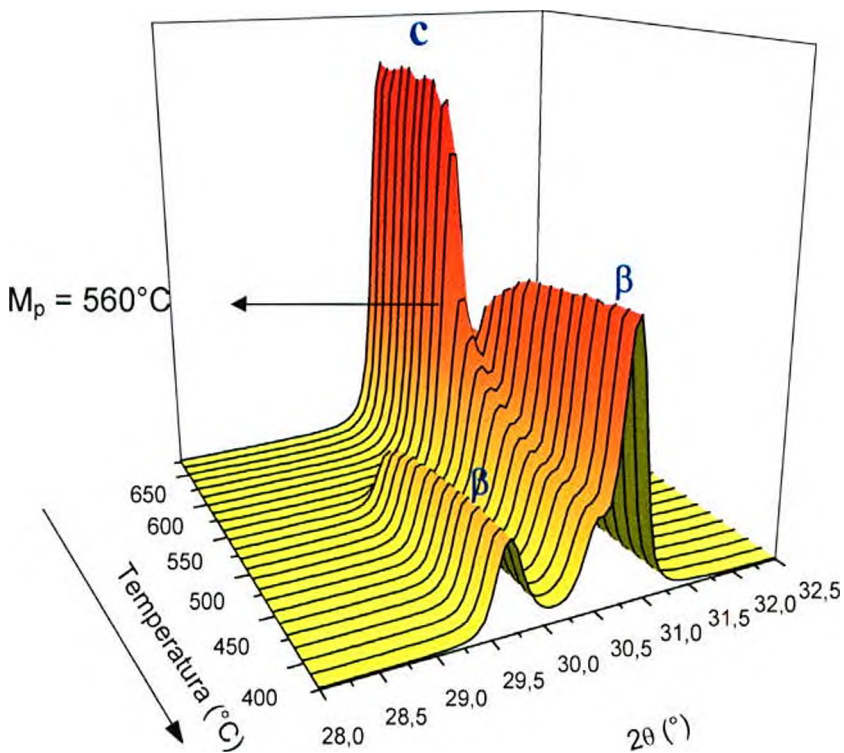
$A_f$ : el punto donde termina la transformación, en enfriamiento

y  $M_s$ ,  $M_p$  y  $M_f$  se definen en forma similar, pero para el calentamiento [25].

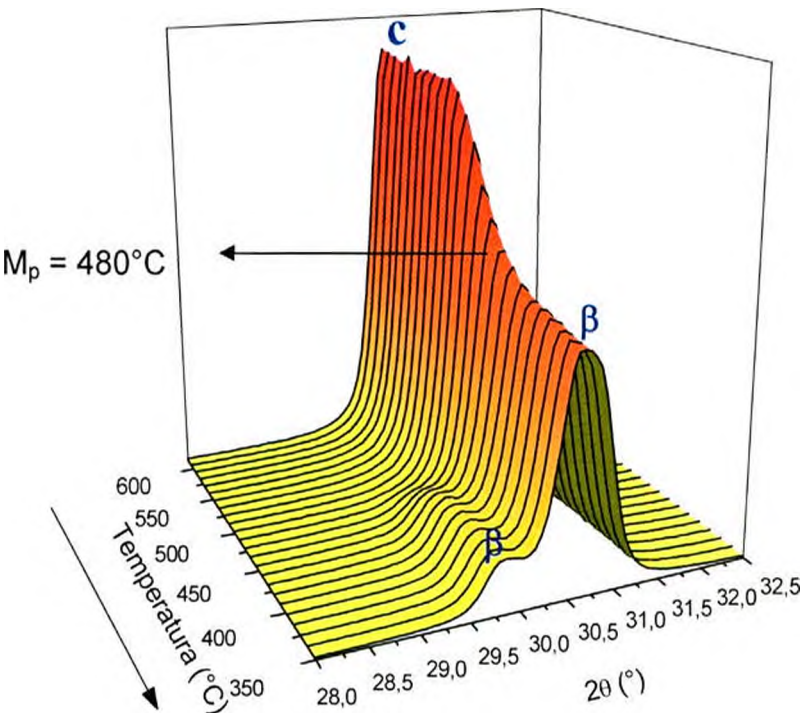
La temperatura de equilibrio entre la fase  $\beta$  y  $c$ ,  $T_o^{\beta \leftrightarrow c}$ , es definida termodinámicamente como la temperatura a la cual las energías de Gibbs de las fases  $\beta$  y cúbica son iguales. Debido a la dificultad en determinar exactamente  $T_o^{\beta \leftrightarrow c}$ , generalmente se asume que  $T_o^{\beta \leftrightarrow c} = (A_s + M_s) / 2$ .

Las Figuras 3.29 y 3.30 muestran los datos de S-XPD obtenidos para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con tamaños de cristalita de 60 y 35 nm. Puede observarse una clara diferencia en las temperaturas a la cual la fase  $\beta$  aparece, cuando la muestra es enfriada desde alta temperatura. Esta diferencia

entre las temperaturas de transformación para las muestras con diferente tamaño de cristalita también fue observada en el calentamiento.

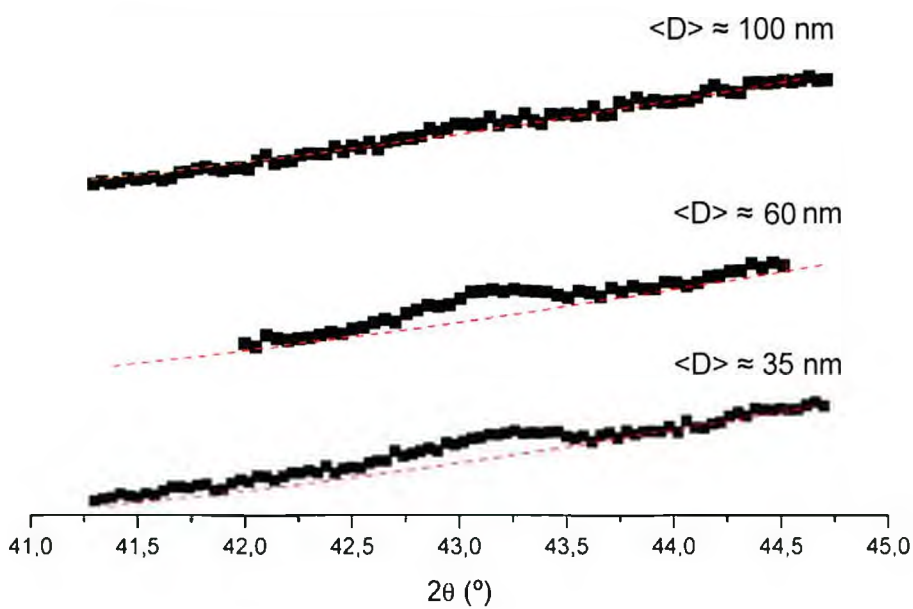


**Figura 3.29:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 60 \text{ nm}$ , entre 400 y 650°C, en enfriamiento.



**Figura 3.30:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 35 \text{ nm}$ , entre 350 y 600°C, en enfriamiento.

A alta temperatura (800°C), se realizaron barridos en un rango de  $2\theta$  de 10 a 100°, los cuales verificaron que los picos más importantes pueden indexarse como una estructura cúbica en los tres casos. Además, se realizaron barridos en la zona cercana al pico (112) de la estructura tetragonal, los cuales se presentan en la Figura 3.31. Este pico está presente en las muestras con tamaño de cristalita 35 y 60 nm. Por lo tanto, esta transformación es  $t'' \leftrightarrow \beta$  para estos tamaños de cristalita. En cambio, este pico no fue detectado en la muestra de 100 nm, por lo que la transformación observada es  $c \leftrightarrow \beta$ .



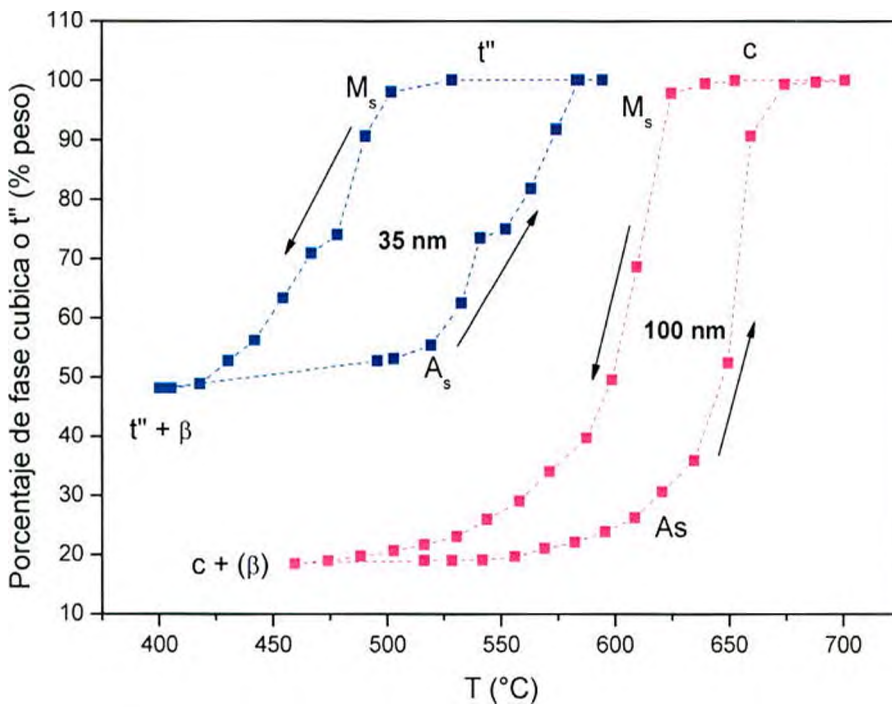
**Figura 3.31:** Datos obtenidos por S-XPD para las muestras de ZrO<sub>2</sub>-10 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con  $\langle D \rangle \approx 100$  nm, 60 y 35 nm en la región del pico (112)<sub>t</sub>, con un alto tiempo de conteo por paso. Temperatura de la medición = 800°C. Intensidad en unidades arbitrarias.

Para la cuantificación de las fases en estos estudios a alta temperatura, se utilizó el "método de una línea", ya que sólo se contaba con datos parciales en la región el pico de Bragg (111) de la fase cúbica o  $t''$  [27]. Este procedimiento se basa en la determinación de la relación entre la intensidad de un pico de Bragg en una mezcla de fases  $I_1$  y el mismo pico presente en la muestra pura  $I_{1p}$ . En el caso que estamos considerando, se trata de un problema de dos fases con la misma composición, por lo que tienen el mismo coeficiente de absorción. En estas condiciones, las fracciones en peso de ambas fases,  $W_1$  y  $W_2$ , pueden determinarse a partir de:

$$W_1 = \frac{I_1}{I_{1p}} \quad (3.4a)$$

$$W_2 = 1 - W_1 \quad (3.4b)$$

Para que el efecto del tamaño en las transformaciones sea observado con mayor claridad, hemos graficado la variación de la concentración de fase cúbica para la muestra de 100 nm y la concentración de  $t''$  para la muestra de 35 nm, ambas en función de la temperatura. La Figura 3.32 muestra estos datos, donde puede observarse la diferencia que existe en las temperaturas de transformación para muestras de tamaños de cristalita diferentes.



**Figura 3.32:** Contenido de fase cúbica o  $t''$  para las muestras de  $ZrO_2$ -10 %molar  $Sc_2O_3$  con  $\langle D \rangle \approx 35$  y 100 nm en función de la temperatura. Se presentan datos en enfriamiento y en calentamiento para ambas muestras.

En la Tabla 3.8 se informan las temperaturas de las transformaciones, determinadas a partir de los datos de S-XPD:  $A_s$ ,  $A_p$  y  $A_f$  para el calentamiento y  $M_s$ ,  $M_p$  y  $M_f$  para el enfriamiento.

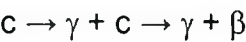
**Tabla 3.8:** Temperaturas de transformación  $\beta \leftrightarrow c$  y  $\beta \leftrightarrow t''$  en enfriamiento y calentamiento para las muestras de  $ZrO_2$ -10 %molar  $Sc_2O_3$  con diferentes tamaños de cristalita  $\langle D \rangle$ .

| $\langle D \rangle$<br>(nm) | Transición                  | T,calentamiento<br>(°C) |                |                | T,enfriamiento<br>(°C) |                |                | T <sub>0</sub><br>(°C) |
|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|----------------|------------------------|
|                             |                             | A <sub>s</sub>          | A <sub>p</sub> | A <sub>f</sub> | M <sub>s</sub>         | M <sub>p</sub> | M <sub>f</sub> |                        |
| 35                          | $\beta \leftrightarrow t''$ | 490                     | 555            | 585            | 500                    | 480            | 420            | 495                    |
| 60                          | $\beta \leftrightarrow t''$ | 575                     | 620            | 645            | 580                    | 560            | 490            | 580                    |
| 100                         | $\beta \leftrightarrow c$   | 610                     | 650            | 675            | 600                    | 605            | 520            | 615                    |

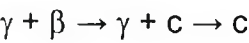
### 3.4.2 Transiciones $\gamma + \beta \leftrightarrow \gamma + c \leftrightarrow c$ en $ZrO_2$ -12 y 14 %molar $Sc_2O_3$

A temperatura ambiente, las muestras de 12 y 14 %molar  $Sc_2O_3$  presentaron mezcla de fases  $\beta$ ,  $\gamma$  y cúbica, según lo determinado en la Sección 3.3. Es conveniente, en este caso, observar el pico (220) de la fase cúbica, (220)<sub>c</sub>, ya que el (111)<sub>c</sub> se encuentra superpuesto con un pico intenso de la fase  $\gamma$ .

En la Figura 3.33 podemos observar los datos de S-XPD en la zona del pico (220)<sub>c</sub> para la muestra de  $ZrO_2$ -12 %molar  $Sc_2O_3$  con tamaño de cristalita de 100 nm, en enfriamiento. Al disminuir la temperatura, se observa que aparecen los picos de la fase  $\gamma$ , mientras que los correspondientes a la fase  $\beta$  lo hacen a temperaturas inferiores. A partir de estas mediciones, se determinó que ocurren las siguientes transformaciones en enfriamiento:



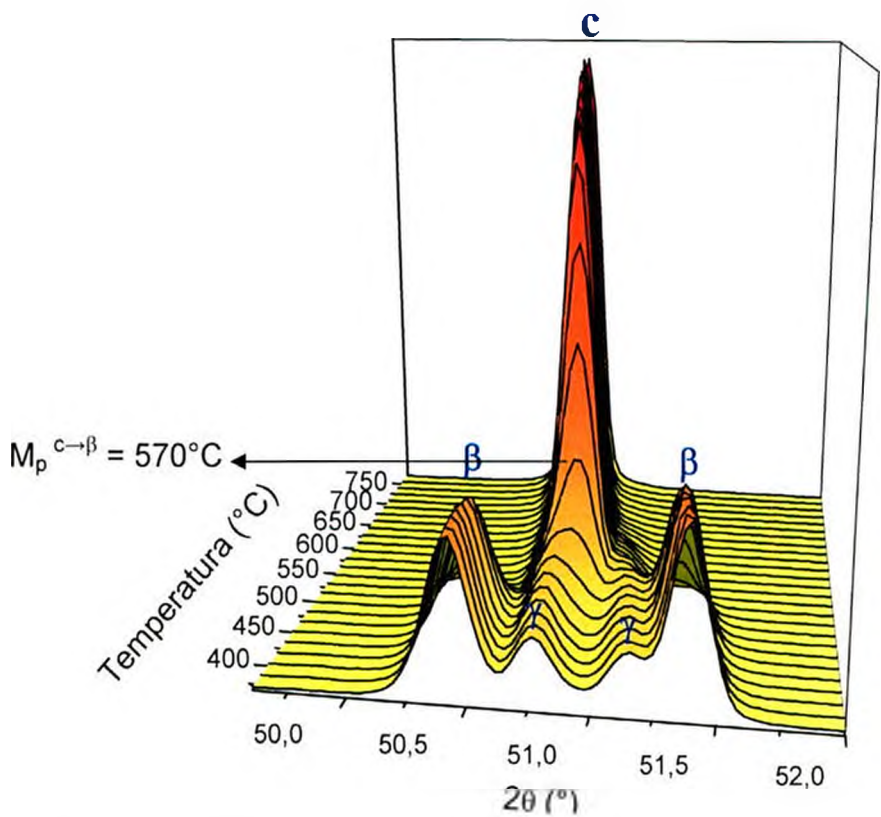
y en calentamiento se observaron las mismas transformaciones, pero en sentido inverso, es decir:



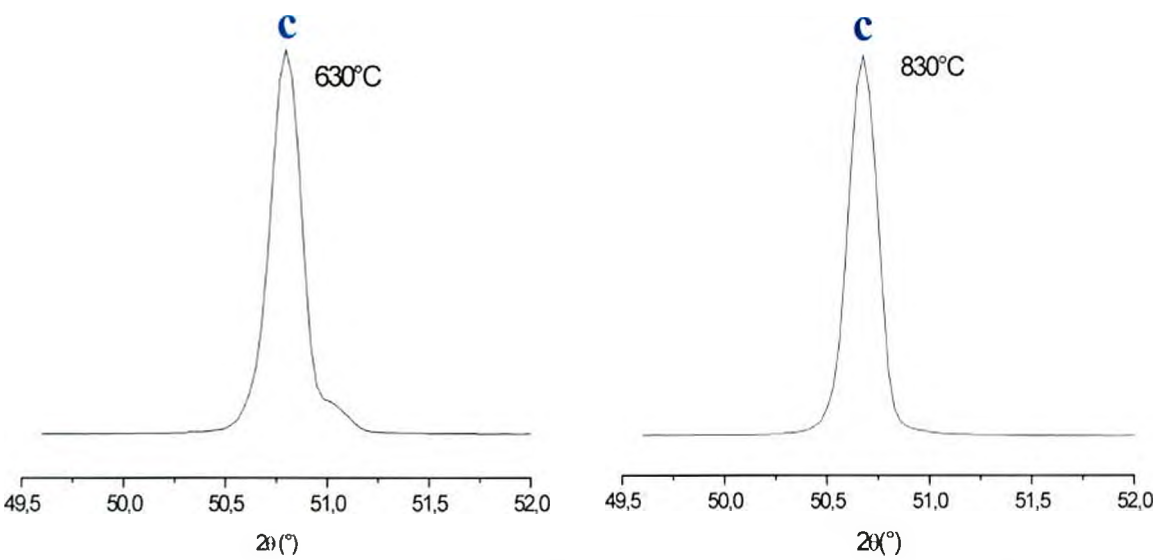
La Figura 3.34 muestra mediciones realizadas a 830°C y a 630°C, en enfriamiento, donde se observa que primero aparece el pico de la fase  $\gamma$  sin que comiencen a aparecer los picos de la fase  $\beta$ . Lo inverso ocurre en el calentamiento.

Los difractogramas, en enfriamiento, de las muestras de  $ZrO_2$ -12 %molar  $Sc_2O_3$  con tamaños de cristalita promedio de 60 y 35 nm se presentan en las Figuras 3.35 y 3.36, respectivamente.

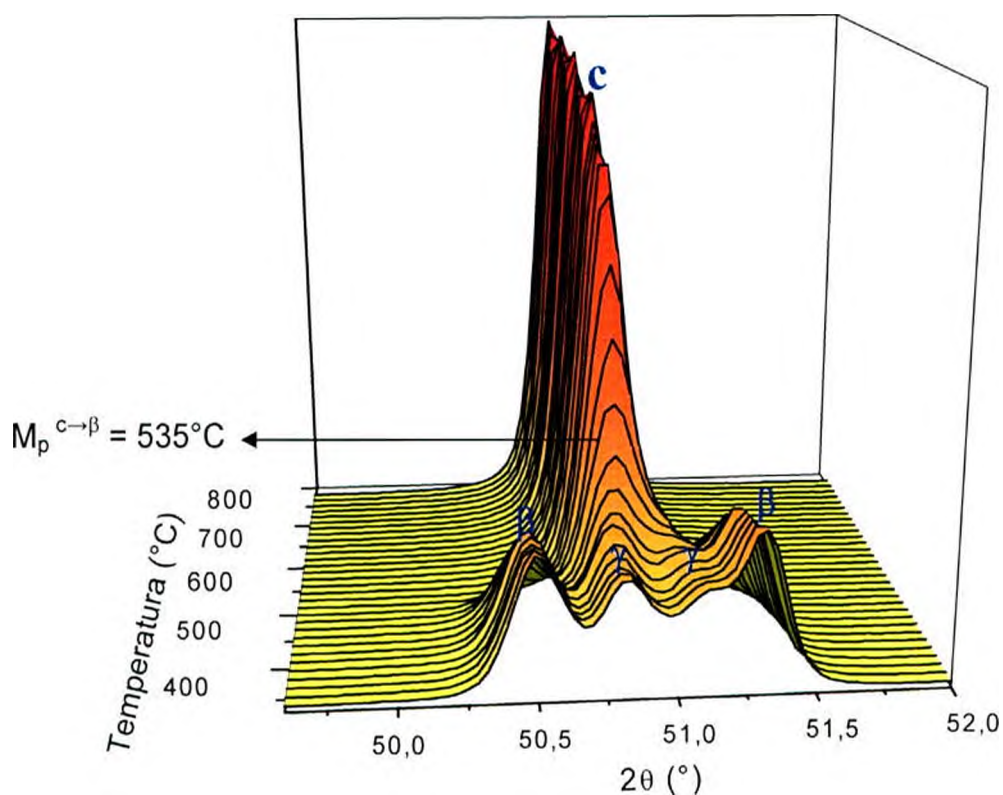
A alta temperatura, se verificó que todas las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  poseen fase cúbica, sin ser observado el pico  $(112)_t$  en ninguno de los tamaños estudiados.



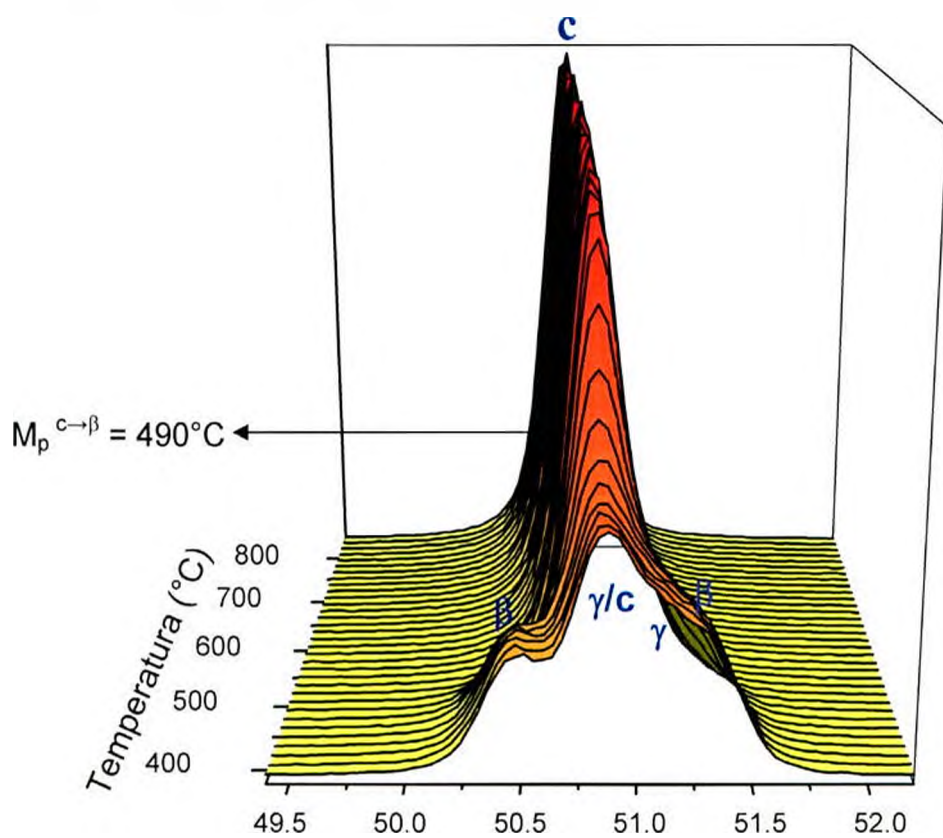
**Figura 3.33:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 100$  nm, entre 350 y 750 °C, en enfriamiento.



**Figura 3.34:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 100$  nm, medidos a 830 °C y a 630 °C, en enfriamiento.



**Figura 3.35:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 60$  nm, entre 400 y 800 $^{\circ}\text{C}$ , en enfriamiento.



**Figura 3.36:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 35$  nm, entre 400 y 830 $^{\circ}\text{C}$ , en enfriamiento.

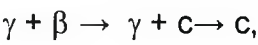
Las temperaturas de transformación  $c \leftrightarrow \beta$  determinadas para los polvos de  $ZrO_2$ -12 %molar  $Sc_2O_3$  con diferentes tamaños de cristalita se informan en la Tabla 3.9. Como puede observarse, estas temperaturas son cercanas a las transformaciones observadas en el polvo de  $ZrO_2$ -10 %molar  $Sc_2O_3$ , presentándose nuevamente una variación con el tamaño de cristalita.

**Tabla 3.9:** Temperaturas de transformación  $\beta \leftrightarrow c$ , en enfriamiento y calentamiento, para las muestras de  $ZrO_2$ -12 %molar  $Sc_2O_3$  con diferentes tamaños de cristalita,  $\langle D \rangle$ .

| $\langle D \rangle$<br>(nm) | Transición                | T, calentamiento<br>(°C) |     |     | T, enfriamiento<br>(°C) |     |     | $T_0$<br>(°C) |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|-----|-----|-------------------------|-----|-----|---------------|
|                             |                           | As                       | Ap  | Af  | Ms                      | Mp  | Mf  |               |
| 35                          | $\beta \leftrightarrow c$ | 530                      | 570 | 625 | 505                     | 490 | 450 | 517           |
| 60                          | $\beta \leftrightarrow c$ | 580                      | 600 | 645 | 560                     | 535 | 495 | 570           |
| 100                         | $\beta \leftrightarrow c$ | 610                      | 620 | 670 | 600                     | 570 | 500 | 605           |

La fase  $\gamma$  aparece en el enfriamiento aproximadamente a 750 y 660°C, para las muestras con tamaño de cristalitas promedio de 60 y 100 nm. Para la muestra de 35 nm, esta determinación no pudo realizarse con precisión debido a que los picos resultaron muy anchos y la cantidad de fase  $\gamma$  fue muy pequeña. Por ello, sólo diremos que se observó una asimetría en el pico de la fase cúbica a temperaturas superiores a la temperatura a la cual la fase  $\beta$  desapareció. Esta asimetría no se observó a 800°C.

En las muestras de 14 %molar  $Sc_2O_3$  el contenido de fase  $\gamma$  es mayoritario, con lo cual puede observarse más claramente la transformación  $c \leftrightarrow \gamma$ . En el caso de las muestras de  $\langle D \rangle \approx 60$  y 100 nm a temperatura ambiente, la fase  $\gamma$  es mayoritaria, con un bajo contenido de fase  $\beta$  (aproximadamente 15 % peso, según los estudios presentados en la sección anterior). Al igual que en el caso de las muestras de  $ZrO_2$ -10 y 12 %molar  $Sc_2O_3$ , ocurren las siguientes transiciones en enfriamiento:



y las inversas en calentamiento.

En el caso de la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de 35 nm, no se presenta la fase  $\beta$  a ninguna de las temperaturas medidas y solamente ocurre una transición  $\gamma \rightarrow c$  en calentamiento y  $c \rightarrow \gamma$  en enfriamiento.

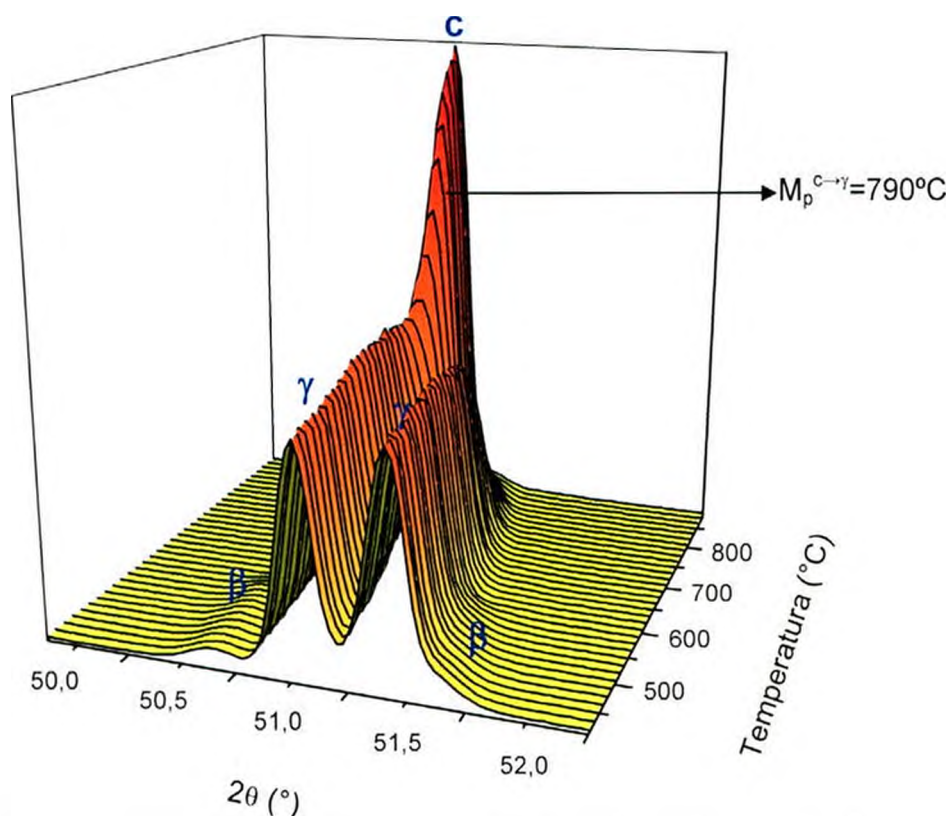
Las temperaturas correspondientes a la transformación  $\gamma + \beta \rightarrow \gamma + c$  determinadas para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  se presentan en la Tabla 3.10. Debido a que la cantidad de fase  $\beta$  es minoritaria y su cuantificación es imprecisa, en este caso el punto  $A_p$  (donde ocurre el 50% de la transformación) se determinó como  $(A_s+A_f)/2$  y en forma similar para  $M_p$ .

**Tabla 3.10:** Temperaturas de transformación  $\gamma + \beta \leftrightarrow \gamma + c$ , en enfriamiento y calentamiento, para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con diferentes tamaños de cristalita,  $\langle D \rangle$ .

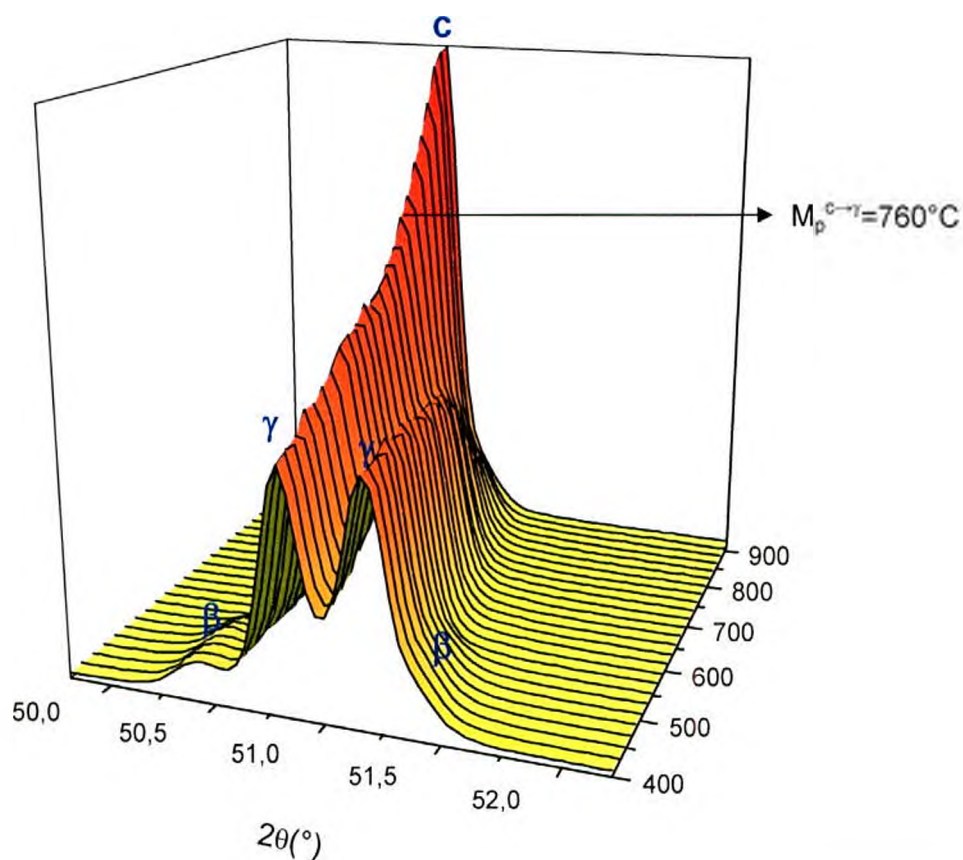
| $\langle D \rangle$<br>(nm) | Transición                              | T, calentamiento<br>(°C) |       |       | T, enfriamiento<br>(°C) |       |       | $T_0$<br>(°C) |
|-----------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|---------------|
|                             |                                         | $A_s$                    | $A_p$ | $A_f$ | $M_s$                   | $M_p$ | $M_f$ |               |
| 60                          | $\gamma + \beta \rightarrow \gamma + c$ | 545                      | 585   | 620   | 565                     | 530   | 490   | 550           |
| 100                         | $\gamma + \beta \rightarrow \gamma + c$ | 565                      | 605   | 640   | 585                     | 550   | 510   | 575           |

Los difractogramas, en enfriamiento, para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con tamaños de cristalitas 100, 60 y 35 nm se presentan en las Figuras 3.37, 3.38 y 3.39, respectivamente.

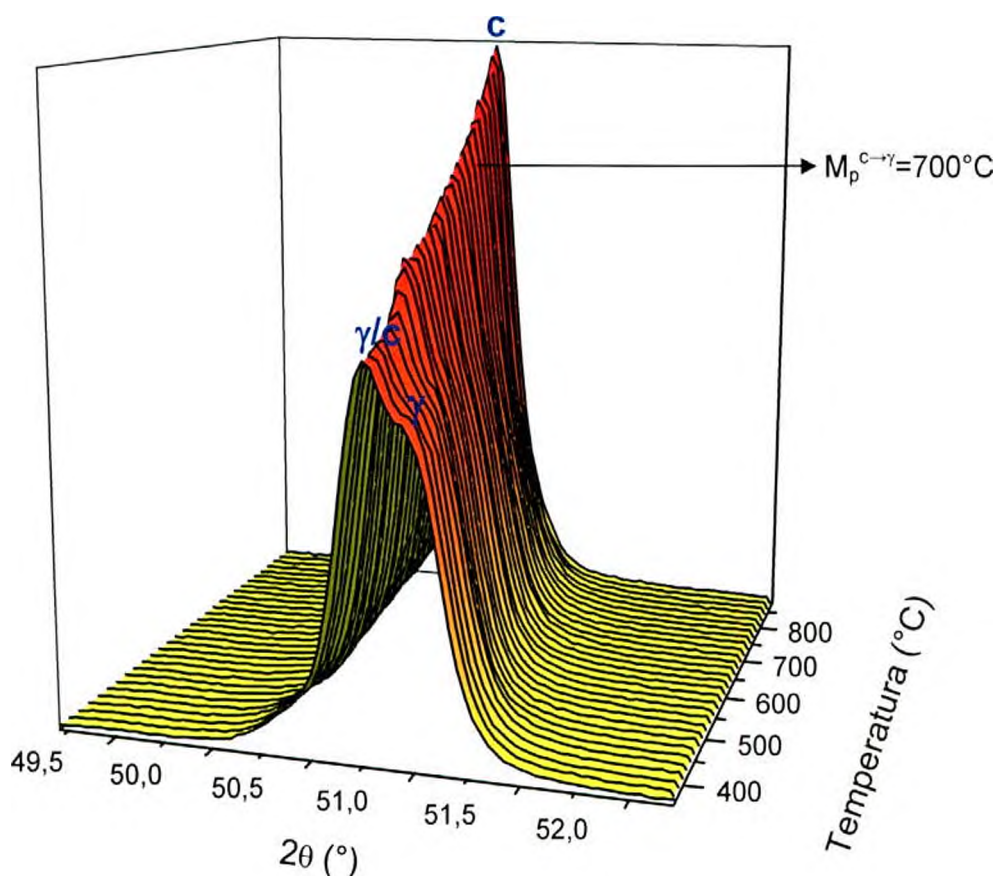
Observamos que la transformación  $c \leftrightarrow \gamma$  ocurre en un rango mayor de temperaturas que lo observado para la fase  $\beta$ . Lamentablemente, no hemos alcanzado a observar el punto final de la transformación en las muestras de  $\langle D \rangle \approx 60$  y 100 nm, ya que ocurre por encima de la temperatura máxima de operación del horno utilizado en estos estudios (900°C). Por la misma razón, el punto inicial en enfriamiento tampoco pudo ser determinado. La Tabla 3.11 muestra la información que se pudo determinar a partir de estos datos de S-XPD para las temperaturas de transformación  $\gamma \leftrightarrow c$ .



**Figura 3.37:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 100$  nm, entre 400 y 880°C, en enfriamiento.



**Figura 3.38:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 60$  nm, entre 400 y 900°C, en enfriamiento.



**Figura 3.39:** Datos de S-XPD obtenidos para la muestra de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con  $\langle D \rangle \approx 35$  nm, entre 350 y 880°C, en enfriamiento.

**Tabla 3.11:** Temperaturas de transformación  $\gamma \leftrightarrow c$ , en enfriamiento y calentamiento para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con diferentes tamaños de cristalita,  $\langle D \rangle$ .

| $\langle D \rangle$<br>(nm) | Transición                 | T, calentamiento<br>(°C) |     |      | T, enfriamiento<br>(°C) |     |     |
|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|-----|------|-------------------------|-----|-----|
|                             |                            | As                       | Ap  | Af   | Ms                      | Mp  | Mf  |
| 35                          | $\gamma \leftrightarrow c$ | 560                      | 750 | ~800 | ~800                    | 700 | 465 |
| 60                          | $\gamma \leftrightarrow c$ | 755                      | 790 | >900 | >900                    | 760 | 700 |
| 100                         | $\gamma \leftrightarrow c$ | 795                      | 830 | >900 | >900                    | 790 | 750 |

En todos los casos, la diferencia entre mediciones consecutivas fue en promedio 5°C, por lo que las temperaturas informadas tienen un error de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

### 3.4.3 Dependencia de la temperatura de transformación con el tamaño de cristalita

Los estudios realizados por medio S-XPD a alta temperatura confirman la dependencia del diagrama de fases del sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con el tamaño de

cristalita, observándose que la temperatura de transformaciones  $\beta \leftrightarrow c/t''$  y  $\gamma \leftrightarrow c$  disminuyen con dicho parámetro.

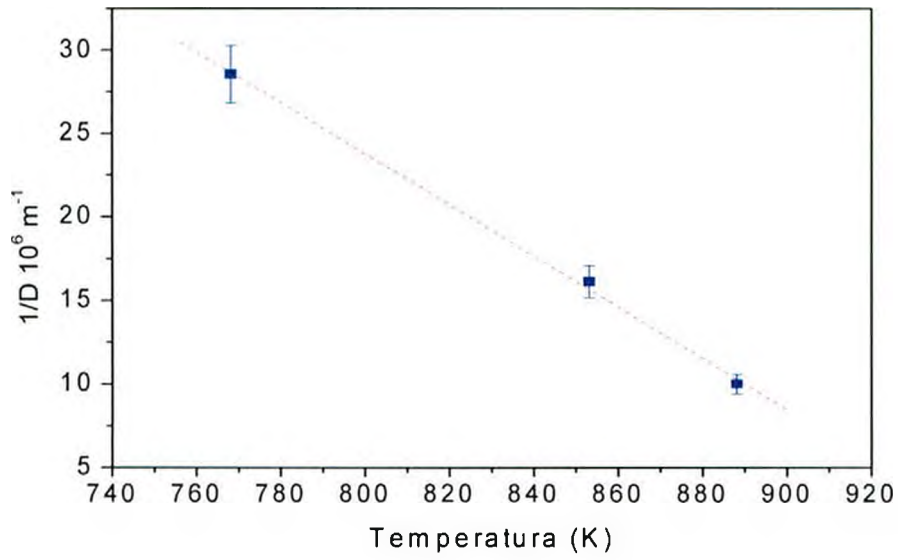
Como se mencionó en la sección anterior, este comportamiento ha sido explicado por Garvie, desde el punto de vista termodinámico, por la existencia de una diferencia de energía de superficie entre la fase de alta temperatura y la de baja temperatura [20,21].

Cuando los tamaños de cristalita/partícula son pequeños, es decir mayor área por unidad de volumen, la energía de superficie se vuelve considerable en comparación con la energía de volumen. Dicha energía compite con la energía libre de volumen, estabilizando la fase de alta temperatura a una temperatura menor que en el material "bulk" (de tamaño infinito), cuando su valor aumenta.

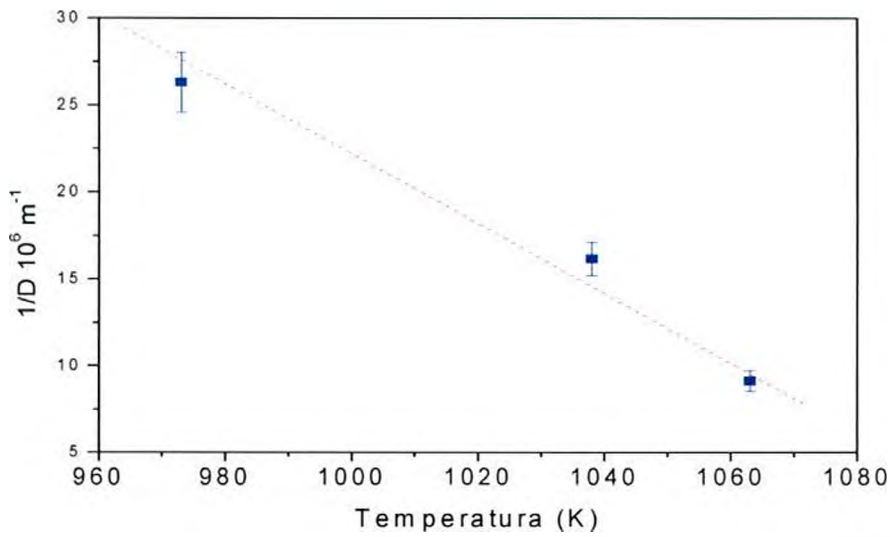
En base a este modelo, podemos proponer que en nuestros materiales la fase cúbica (estable a alta temperatura) tiene una energía de superficie menor que las fases  $\beta$  y  $\gamma$ . La teoría de Garvie predice una dependencia de  $1/\langle D \rangle$  con la temperatura de transformación, dentro de un rango de temperaturas en la que los parámetros termodinámicos se pueden considerar constante.

Para comparar nuestros resultados experimentales con las predicciones de esta teoría, hemos graficado los valores de  $1/\langle D \rangle$  obtenidos para la transformación  $T_0^{\beta \leftrightarrow c}$  en  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en función de la temperatura de transformación (en grados Kelvin), como se muestra en la Figura 3.40. Los datos fueron satisfactoriamente ajustados con una función lineal. Para la transformación  $\gamma \leftrightarrow c$  en  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , dado que no se pudo calcular  $T_0^{\gamma \leftrightarrow c}$ , tomaremos como referencia la temperatura para la cual se llegó a un 50% de transformación en el enfriamiento,  $M_p$ . El gráfico de  $1/\langle D \rangle$  en función de  $M_p$  (también en grados Kelvin) para estas muestras se presenta en la Figura 3.41. En ambos gráficos se utilizaron los valores de los tamaños de cristalita presentados en la Tabla 3.6.

Diferentes autores estudiaron en profundidad la estabilidad de las fases monoclinica y tetragonal en  $\text{ZrO}_2$  pura (sin dopar) o  $\text{ZrO}_2$  dopada y avalaron la teoría propuesta por Garvie [3,22-24]. También esta teoría ha sido sugerida para explicar comportamientos similares en otros sistemas, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{PbTiO}_3$  [28,29]. Sin embargo, hasta nuestro conocimiento, poco se ha investigado en lo que se refiere a la influencia del tamaño de cristalita o de partícula en la transformación  $\beta \leftrightarrow c$  en el sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.40:** Inverso del tamaño de cristalita ( $1/\langle D \rangle$ ) en función de la temperatura de transformación  $T_0^{\beta \leftrightarrow \gamma}$  para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.41:** Inverso del tamaño de cristalita ( $1/\langle D \rangle$ ) en función de la temperatura de transformación  $M_p^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Si bien se necesitarán nuevos estudios para determinar los parámetros termodinámicos que están implicados en esta transformación, este trabajo constituye un aporte importante para la comprensión de los mecanismos involucrados en la estabilización de fase cúbica por tamaño de cristalita en este sistema.

### 3.5 Orden atómico local en soluciones sólidas nanoestructuradas de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$

En la Sección 3.2 caracterizamos el orden atómico a largo alcance en materiales nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , encontrando que presenta simetría cúbica o tetragonal, dentro de la cual distinguimos las formas  $t'$  y  $t''$ . Estos estudios se realizaron por las técnicas de S-XPD y espectroscopia Raman. También vimos la importancia del empleo de radiación sincrotrón en la determinación de la posición de los oxígenos en la celda unidad, lo cual en general no es fácilmente detectable por medio de XPD convencional.

Para completar el análisis estructural de estos materiales, utilizamos la técnica de espectroscopia de absorción de rayos X y estudiamos la señal EXAFS ('Extended X-ray Absorption Fine Structure', ver Apéndice 2). Esta técnica provee información acerca del orden atómico local en torno al átomo en el cual nos posicionamos. Este orden local no puede ser determinado por técnicas de largo alcance como la difracción de rayos X. Mediante el análisis de la señal EXAFS pudimos determinar las distancias interatómicas y el número de primeros vecinos en torno a los átomos de circonio en las soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  investigadas en esta tesis.

Como se verá a continuación, los resultados obtenidos muestran que el orden atómico local determinado por EXAFS en soluciones sólidas tetragonales no es consistente con la estructura cristalina ampliamente aceptada en la literatura para esta fase. Este resultado está en acuerdo con lo observado en trabajos previos de nuestro grupo de investigación y por otros autores para otros materiales basados en  $\text{ZrO}_2$  [5,30-35] y puede ser explicado mediante un desorden estructural de los oxígenos en la estructura tetragonal [30].

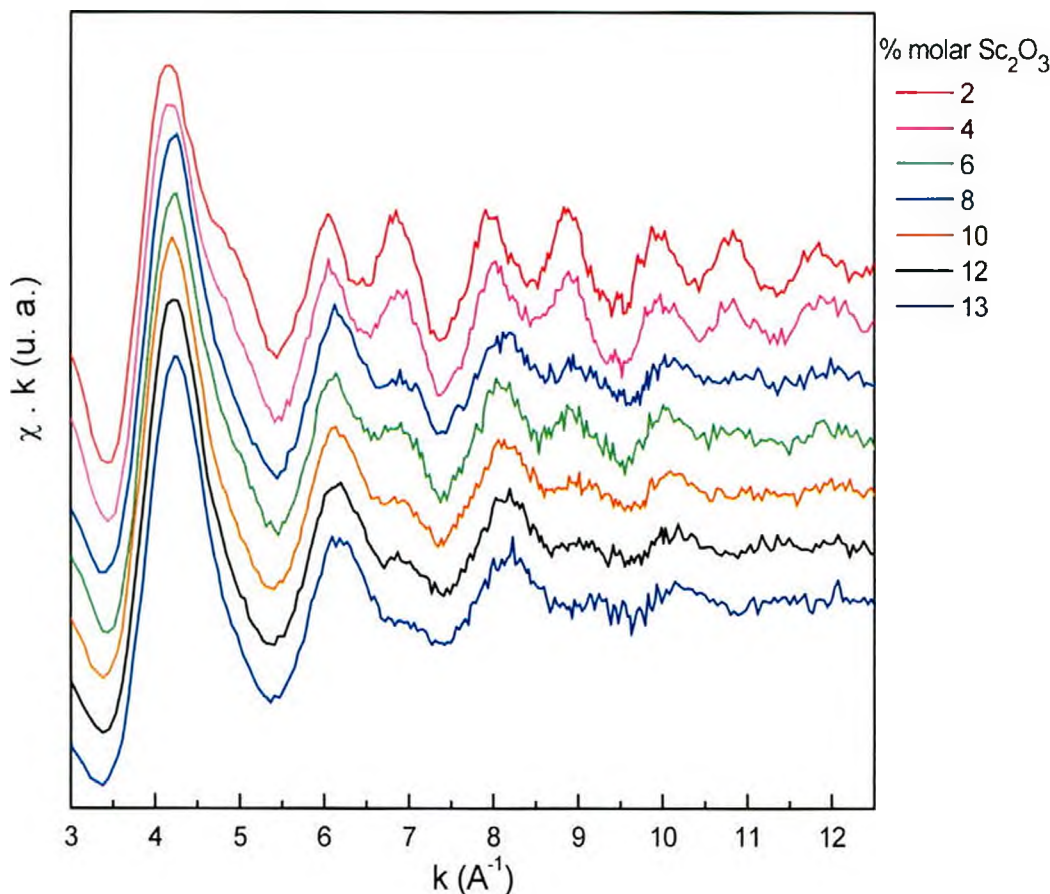
#### 3.5.1 Análisis de EXAFS en el borde K del Zr

A partir de las datos de los experimentos de absorción de rayos X medidos en el borde K del Zr, entre 17900 y 18900 eV, se obtuvieron las funciones EXAFS,  $\chi(k)$ , utilizando el programa WinXas [36], siguiendo procedimientos habituales para la reducción de datos. De esta manera, se obtuvo la señal EXAFS en función del número de onda,  $k$ , la cual fue transformada en el espacio real,  $R$ , mediante la transformada de Fourier. La misma se calculó a partir de la función  $\chi(k)$  pesada

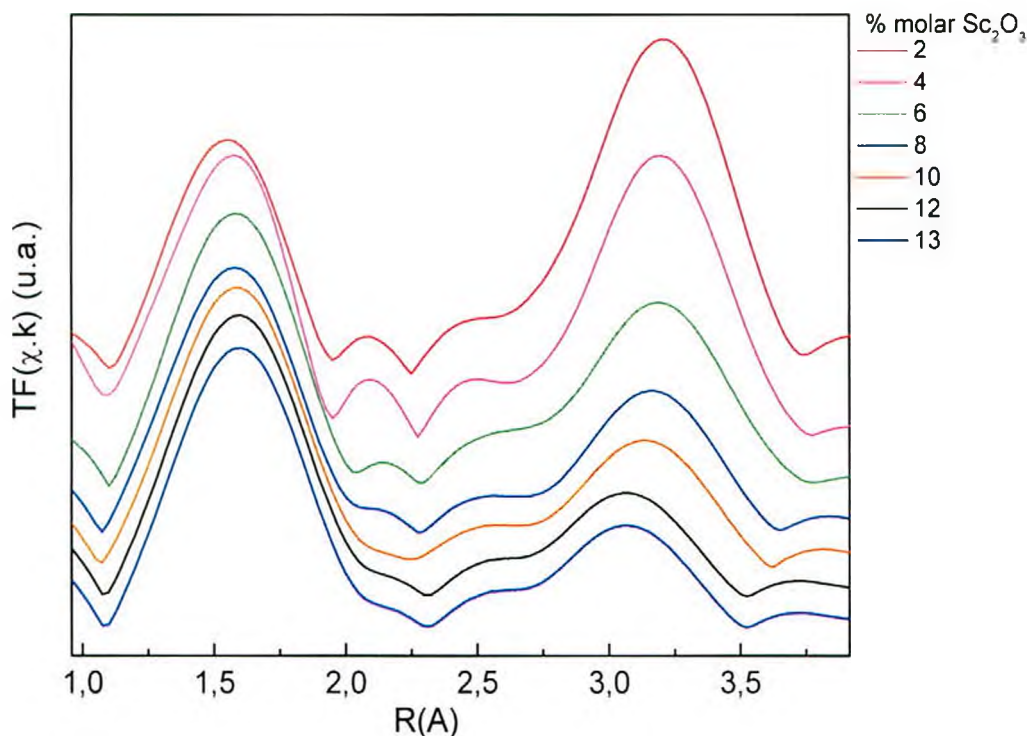
en  $k$  para dar mayor peso a las oscilaciones de alto  $k$ . Se utilizó una ventana en  $k$  de 3 a 12,5  $\text{\AA}^{-1}$ .

En la Figura 3.42 se presentan las funciones  $\chi(k)$  (pesadas en  $k$ ) obtenidas para los polvos nanoestructurados de contenido creciente de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , para algunas de las composiciones estudiadas. Si bien los espectros presentan características generales similares, se observan variaciones graduales con el contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en ciertas oscilaciones.

Las respectivas transformadas de Fourier se presentan en la Figura 3.43. En las mismas, el primer pico que se observa (entre 1,1 y 2,3  $\text{\AA}$ ) corresponde a la primera esfera de coordinación Zr-O, mientras que el segundo (2,3 a 4  $\text{\AA}$ ) corresponde a la unión Zr-catión y a la segunda esfera de coordinación Zr-O. En nuestro caso, estudiamos la primera esfera de coordinación Zr-O. La función EXAFS de la primera esfera se obtuvo antitransformando la transformada de Fourier en la región de  $R$  de 1,1 a 2,3  $\text{\AA}$ .



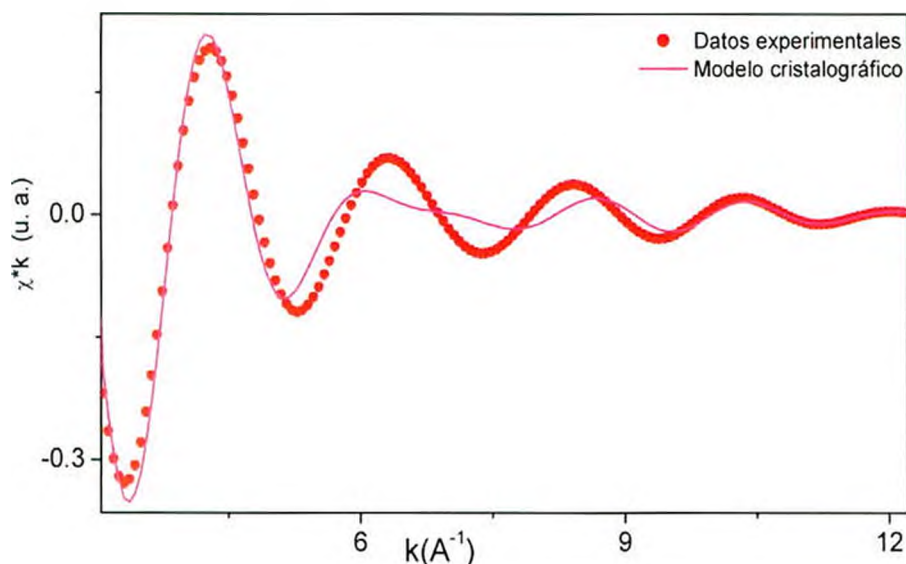
**Figura 3.42:** Función EXAFS pesada en  $k$  obtenida en el borde K del Zr para diferentes composiciones ( $\text{ZrO}_2\text{-X \%molar Sc}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 3.43:** Transformadas de Fourier de las funciones EXAFS para las mismas composiciones presentadas en la Figura 3.42 ( $\text{ZrO}_2\text{-X \%molar Sc}_2\text{O}_3$ ).

Para obtener información cuantitativa del orden atómico local, tal como número de coordinación, distancias entre primeros vecinos y coeficientes de Debye Waller, se realizaron ajustes utilizando el programa WinXas. Como patrón experimental se utilizó  $\text{BaZrO}_3$ , material que tiene una estructura tipo perovoskita cúbica, con los átomos de Zr coordinados por 6 oxígenos a 2,09 Å.

Los polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2$ -1 a 11 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  presentaron estructura tetragonal, según los estudios de S-XPD presentados en la Sección 3.2. Si ajustamos los datos obtenidos utilizando la descripción cristalográfica aceptada para la fase tetragonal, según la cual el Zr está coordinado con 4 oxígenos vecinos a una distancia  $d_1$  y 4 oxígenos a una distancia mayor  $d_2$ , con coeficientes de Debye-Waller (DW) y corrimientos de energía iguales para ambas subesferas de coordinación, se obtiene una señal como la presentada en la Figura 3.44. En esta figura, se muestran los datos obtenidos para el polvo nanoestructurado de  $\text{ZrO}_2$ -5 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y, como puede apreciarse, el modelo cristalográfico no ajusta los datos medidos. De la misma manera, este modelo resultó en un mal ajuste de los datos para las demás composiciones estudiadas.



**Figura 3.44:** Señal EXAFS de la primera esfera de coordinación Zr-O (antitransformada) pesada en  $k$  para el polvo nanoestructurado de  $\text{ZrO}_2$ -5 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y el ajuste obtenido utilizando el modelo cristalográfico.

En trabajos recientes de Fábregas *et al.* y Acuña *et al.* realizados en nuestro grupo de investigación [5,30,31], en concordancia con trabajos anteriores de Li *et al.* [32-35] se observó que el orden atómico local de la fase tetragonal en materiales basados en  $\text{ZrO}_2$  no puede ser explicado mediante el modelo cristalográfico y se propusieron modelos alternativos para explicar la coordinación local del Zr con los átomos de oxígeno vecinos. Basaremos nuestro análisis en dos modelos alternativos propuestos en las investigaciones previas de nuestro grupo, los cuales se describirán a continuación.

En el primer modelo, que designaremos como modelo 1, se propone números de coordinación iguales al cristalográfico ( $N_1 = N_2 = 4$ ) con coeficientes de Debye-Waller diferentes para las dos subesferas ( $DW_1 \neq DW_2$ ) y corrimientos de energía iguales ( $E_{o1} = E_{o2}$ ). En el Modelo 2 se utilizan dos subesferas y se deja variable el número de coordinación ( $N_1$  y  $N_2$ ), utilizando coeficientes de Debye-Waller ( $DW_1 = DW_2$ ) y corrimientos de energía iguales ( $E_{o1} = E_{o2}$ ). La Tabla 3.12 resume los parámetros de ajuste en los modelos utilizados.

Los polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2$ -12 y 13 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  presentaron la fase cúbica y, por lo tanto, es lógico para estas composiciones evaluar un modelo de una única esfera de coordinación, en la que dejaremos variar el número de coordinación, el coeficiente de Debye-Waller y  $E_0$ . Los modelos

propuestos para la fase tetragonal también fueron considerados para el análisis de estas muestras.

Las Tablas 3.13 y 3.14 resumen los resultados obtenidos utilizando los modelos 1 y 2, respectivamente, para todas las composiciones estudiadas (ZrO<sub>2</sub>-1 a 13 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los resultados obtenidos para los polvos de ZrO<sub>2</sub>-12 y 13 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizadas con el modelo de una esfera se presentan en la Tabla 3.15.

**Tabla 3.12:** Resumen de los modelos utilizados en los ajustes de los datos obtenidos por EXAFS en el borde K del Zr

| Modelo<br>Parámetro              | Modelo<br>cristalográfico<br>para la fase<br>tetragonal | Modelo 1            | Modelo 2             | Modelo de<br>1 esfera<br>para la fase<br>cúbica |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------------------------|
| Número de<br>coordinación        | $N_1 = N_2 = 4$                                         | $N_1 = N_2 = 4$     | $N_1$ y $N_2$ libres | N libre                                         |
| Coefficientes de<br>Debye Waller | $DW_1 = DW_2$                                           | $DW_1, DW_2$ libres | $DW_1 = DW_2$        | DW libre                                        |
| Corrimiento de<br>energía        | $E_{01} = E_{02}$                                       | $E_{01} = E_{02}$   | $E_{01} = E_{02}$    | $E_0$ libre                                     |

**Tabla 3.13:** Resultados de los ajustes de los datos de EXAFS para los polvos nanocristalinos de ZrO<sub>2</sub>-1 a 13 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos utilizando el modelo 1 para el orden atómico local de la fase tetragonal. Los parámetros utilizados fueron definidos en el texto. r es la bondad del ajuste obtenida con el programa WINXAS.

| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%molar) | N <sub>1</sub> =N <sub>2</sub> | d <sub>1</sub> (Å) | d <sub>2</sub> (Å) | DW <sub>1</sub><br>(10 <sup>-3</sup> .Å <sup>2</sup> ) | DW <sub>2</sub><br>(10 <sup>-3</sup> .Å <sup>2</sup> ) | E <sub>01</sub> =E <sub>02</sub> | r    |
|--------------------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------|------|
| 1                                          | 4                              | 2,11(1)            | 2,36(1)            | 1,8(2)                                                 | 14(1)                                                  | 1                                | 8,8  |
| 2                                          | 4                              | 2,10(1)            | 2,34(1)            | 2,3(2)                                                 | 16(2)                                                  | 0,7                              | 7,0  |
| 3                                          | 4                              | 2,12(1)            | 2,34(1)            | 2,8(3)                                                 | 18(2)                                                  | 1,3                              | 7,1  |
| 4                                          | 4                              | 2,12(1)            | 2,34(1)            | 1,7(2)                                                 | 17(2)                                                  | 0,7                              | 11,5 |
| 5                                          | 4                              | 2,12(1)            | 2,30(1)            | 1,3(1)                                                 | 21(2)                                                  | 0,6                              | 10,0 |
| 6                                          | 4                              | 2,12(1)            | 2,30(1)            | 1,5(2)                                                 | 20(2)                                                  | 0,9                              | 6,2  |
| 7                                          | 4                              | 2,13(1)            | 2,28(1)            | 1,8(2)                                                 | 21(2)                                                  | 0,4                              | 6,9  |
| 8                                          | 4                              | 2,13(1)            | 2,28(1)            | 1,8(2)                                                 | 21(2)                                                  | 0,4                              | 7,4  |
| 9                                          | 4                              | 2,13(1)            | 2,27(1)            | 1,5(2)                                                 | 24(2)                                                  | 0,2                              | 7,1  |
| 10                                         | 4                              | 2,13(1)            | 2,27(1)            | 1,3(1)                                                 | 23(2)                                                  | 0,0                              | 7,7  |
| 11                                         | 4                              | 2,14(1)            | 2,28(1)            | 1,6(2)                                                 | 24(2)                                                  | 0,6                              | 8,3  |
| 12                                         | 4                              | 2,14(1)            | 2,28(1)            | 1,3(1)                                                 | 19(2)                                                  | 0,9                              | 8,7  |
| 13                                         | 4                              | 2,14(1)            | 2,27(1)            | 1,2(1)                                                 | 23(2)                                                  | 0,9                              | 8,3  |

**Tabla 3.14:** Resultados de los ajustes de los datos de EXAFS para los polvos nanocristalinos de  $\text{ZrO}_2$ -1 a 13 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  obtenidos utilizando el modelo 2 para el orden atómico local de la fase tetragonal.

| $\text{Sc}_2\text{O}_3$<br>(%molar) | $N_1$  | $N_2$  | $d_1$ (Å) | $d_2$ (Å) | $DW_1=DW_2$<br>( $10^{-3} \cdot \text{Å}^2$ ) | $E_{o1}=E_{o2}$ | r   |
|-------------------------------------|--------|--------|-----------|-----------|-----------------------------------------------|-----------------|-----|
| 1                                   | 4,3(4) | 2,0(2) | 2,11(1)   | 2,37(1)   | 2,3(2)                                        | 0,0             | 8,1 |
| 2                                   | 4,7(5) | 2,0(2) | 2,10(1)   | 2,36(1)   | 3,4(3)                                        | -0,3            | 7,7 |
| 3                                   | 4,7(5) | 1,9(2) | 2,12(1)   | 2,37(1)   | 3,8(4)                                        | 0,2             | 7,5 |
| 4                                   | 4,3(4) | 1,7(2) | 2,11(1)   | 2,34(1)   | 1,5(2)                                        | -0,8            | 9,4 |
| 5                                   | 4,8(5) | 1,9(2) | 2,12(1)   | 2,36(1)   | 3,1(3)                                        | -0,5            | 7,0 |
| 6                                   | 5,5(6) | 1,6(2) | 2,13(1)   | 2,37(1)   | 3,4(3)                                        | 0,2             | 7,1 |
| 7                                   | 5,9(6) | 1,6(2) | 2,14(1)   | 2,39(1)   | 4,9(5)                                        | 0,2             | 6,4 |
| 8                                   | 5,0(5) | 1,5(2) | 2,12(1)   | 2,32(1)   | 2,6(3)                                        | -0,6            | 6,8 |
| 9                                   | 6,0(6) | 1,2(1) | 2,14(1)   | 2,40(1)   | 4,3(4)                                        | -0,4            | 7,1 |
| 10                                  | 5,4(5) | 1,2(1) | 2,13(1)   | 2,34(1)   | 2,9(3)                                        | -0,9            | 7,3 |
| 11                                  | 4,6(5) | 1,6(2) | 2,12(1)   | 2,29(1)   | 1,5(2)                                        | -0,6            | 6,9 |
| 12                                  | 5,6(6) | 2,4(2) | 2,14(1)   | 2,36(1)   | 3,1(3)                                        | 0,1             | 8,4 |
| 13                                  | 4,5(5) | 1,7(2) | 2,14(1)   | 2,28(1)   | 0,9(1)                                        | -0,3            | 8,4 |

**Tabla 3.15:** Resultados de los ajustes de los datos de EXAFS para los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -12 y 13 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , utilizando el modelo de una esfera de oxígenos.

| $\text{Sc}_2\text{O}_3$<br>(%molar) | N      | d (Å)   | DW<br>( $10^{-3} \cdot \text{Å}^2$ ) | $E_o$ | r    |
|-------------------------------------|--------|---------|--------------------------------------|-------|------|
| 12                                  | 6,2(6) | 2,14(1) | 6,0(6)                               | 1,3   | 10,8 |
| 13                                  | 5,9(6) | 2,14(1) | 5,5(6)                               | -1,1  | 8,6  |

Analizaremos primero los modelos aplicados a las muestras de fase tetragonal. Si observamos el factor de bondad, r, obtenido en los diferentes ajustes por los modelos 1 y 2 vemos que la calidad de los ajustes es similar. Si bien en el análisis EXAFS es generalmente factible más de un modelo para ajustar los datos experimentales, podemos evaluar los parámetros obtenidos con estos modelos comparando los mismos con el modelo cristalográfico.

En el modelo 1, el número de coordinación se fijó igual al esperado para la estructura tetragonal (4+4). En el modelo 2, en el cual se dejó variar el número de coordinación en ambas subesferas ( $N_1$  y  $N_2$ ), se encontró que la segunda subesfera tiene menor coordinación que la primera, con una coordinación entre 4+2 y 5+2. Por lo tanto, el número de coordinación obtenido al proponer el modelo 2 resultó menor que lo esperado cristalográficamente (es importante recordar que

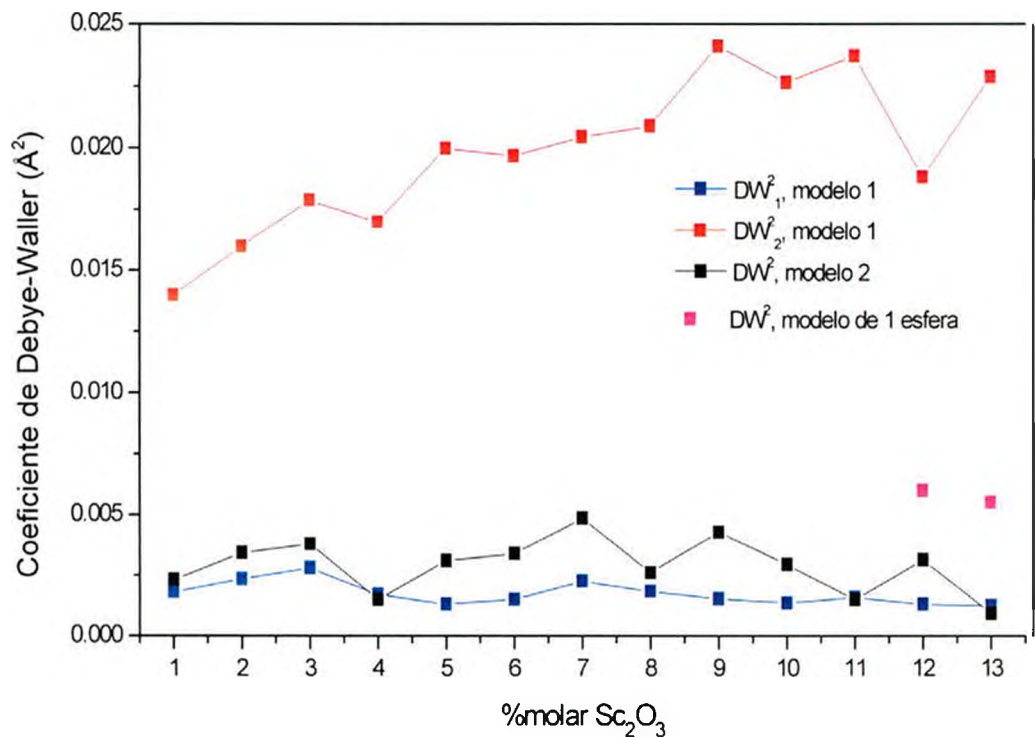
el modelo cristalográfico está basado en numerosas experiencias de difracción de rayos X y es ampliamente aceptado en la literatura). En las muestras con alto contenido de dopante, podríamos esperar un número de coordinación menor a 8 debido a la alta concentración de vacancias introducidas por el dopante. Sin embargo, este argumento no es válido para muestras de bajo contenido de dopante. Además del bajo número de coordinación, la asimetría observada en las dos subesferas tampoco puede ser explicada cristalográficamente, ya que se esperarían dos subesferas con números de coordinación iguales.

Por otro lado, puede observarse que en el modelo 1, en el cual se consideró números de coordinación fijos y coeficientes de Debye-Waller libres, el desorden de la segunda esfera resultó apreciablemente mayor que el de la primera. Este resultado tampoco concuerda con el modelo cristalográfico de la fase tetragonal, ya que un átomo de oxígeno que es segundo vecino de un átomo de Zr es el primer vecino del Zr de la siguiente celda y, por lo tanto, se espera que ambas subesferas de oxígeno tengan el mismo coeficiente de Debye-Waller. Acuña y coautores [30] explicaron que la diferencia en los coeficientes de Debye-Waller entre las dos subesferas, en  $\text{ZrO}_2$  pura, puede deberse a desplazamientos de los oxígenos no sólo en la dirección  $[0,0,1]$ , como se espera para la distorsión tetragonal conocida, sino además en las direcciones  $[\pm 1,0,0]/[0,\pm 1,0]$ . Estos desplazamientos darían cuenta de un desorden estructural que produce un mayor Debye-Waller en la segunda esfera respecto de la primera.

En el caso de las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -12 y 13 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , se obtuvo un número de coordinación de aproximadamente 6 cuando se utilizó el modelo de una esfera y el coeficiente de Debye-Waller resultó similar en ambos casos. El bajo número de coordinación observado podría ser explicado por la alta concentración de vacancias de oxígeno introducidas por el alto contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Estos resultados acuerdan con los obtenidos por Fábregas y coautores para soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ -CaO siguiendo un análisis similar [5,31]. Por otra parte, si estas muestras se analizan con los modelos 1 y 2 (de dos subesferas de oxígeno), se obtienen resultados similares a los obtenidos para las muestras tetragonales, con distancias  $d_1$  y  $d_2$  más cercanas entre sí en estas muestras de alto contenido de dopante.

En la Figura 3.45 se grafican los coeficientes de Debye-Waller obtenidos por los modelos estudiados, en función de la composición. Se observa que en el

modelo 1, el coeficiente de Debye-Waller de la segunda subesfera aumenta al crecer el contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Para el modelo 2, estos factores son del mismo orden que los de la esfera 1 del modelo 1. En el caso de las muestras que fueron también analizadas con un modelo de una única esfera, el coeficiente de Debye-Waller resultó mayor que el observado según el modelo 2 y que el de la primera esfera del modelo 1.



**Figura 3.45:** Coeficientes de Debye-Waller obtenidos utilizando los modelos propuestos para el orden atómico local de soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2\text{-X}$  %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , ■  $DW^2_1$ : primera subesfera modelo 1, ■  $DW^2_2$ : segunda subesfera modelo 2, ■  $DW^2$ : esfera 1 y esfera 2 modelo 2, ■  $DW^2$ : modelo de una esfera.

Podemos realizar una comparación de las distancias obtenidas por los diferentes modelos con las obtenidas a partir de las experiencias de S-XPD. Hasta aquí, sólo hemos determinado las distancias Zr-O. Sin embargo, mediante difracción de rayos X se observa una distancia promedio catión-O en la que está incluida la distancia Sc-O. Por lo tanto, para poder comparar ambas técnicas es necesario determinar la distancia Sc-O. Por este motivo, en ciertas composiciones realizamos un análisis por EXAFS del borde K del Sc. Los resultados de este análisis se presentan a continuación.

3.5.2 Análisis de EXAFS en el borde K del Sc

Los datos obtenidos para el borde K del Sc presentaron una baja relación señal/ruido. Se utilizó Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como patrón experimental y se realizaron ajustes por medio del programa WinXas, utilizando un modelo simple de una esfera con número de coordinación 8. La razón por la cual se utilizó esta hipótesis es que, en diversos trabajos publicados en soluciones sólidas basadas en ZrO<sub>2</sub>, se ha encontrado que el número de coordinación del átomo dopante se mantiene cerca de 8 con una única distancia dopante-O [31]. Por otra parte, la calidad de los datos no fue suficiente para hacer ajustes con modelos más complejos.

En la Tabla 3.16 se resumen los resultados de los ajustes realizados para la primera esfera de coordinación del Sc en las soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO<sub>2</sub>-7, 10, 11 y 13 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Puede apreciarse que los factores r son considerablemente mayores que en el caso del análisis para el borde K del Zr, como es de esperarse por la baja calidad de los datos obtenidos en este caso.

**Tabla 3.16:** Resultados de los ajustes realizados en el borde K del Sc para soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO<sub>2</sub>-7, 10 11 y 13 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se propuso un modelo simple de una esfera con coordinación 8.

| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%molar) | d <sub>Sc-O</sub> (Å) | DW<br>(10 <sup>-3</sup> .Å <sup>2</sup> ) | E <sub>0</sub> | r    |
|--------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|----------------|------|
| 7                                          | 2,18(2)               | 13(1)                                     | -0,3           | 22,2 |
| 10                                         | 2,18(2)               | 12(1)                                     | 0,8            | 24,3 |
| 11                                         | 2,18(2)               | 10(1)                                     | 0,1            | 19,4 |
| 13                                         | 2,18 (2)              | 10(1)                                     | -0,3           | 17,8 |

Si bien, no podemos obtener conclusiones acerca de un modelo apropiado para el orden local en torno del Sc, podemos determinar una distancia promedio Sc-O de 2,18(2) Å, la cual será utilizada para calcular una distancia promedio catión-O.

### 3.5.3 Comparación de las distancias obtenidas por EXAFS con las determinadas a partir de los resultados de S-XPD

Como ya mencionamos anteriormente, se realizó una comparación entre las distancias obtenidas por el análisis de EXAFS con las determinadas a partir de los resultados de S-XPD.

Las distancias promedio entre catión y oxígeno,  $d(\text{catión-O}_i)$ , pueden calcularse a partir de las distancias Zr-O y Sc-O ( $d_{\text{Zr-O1}}$ ,  $d_{\text{Zr-O2}}$  y  $d_{\text{Sc-O}}$ ) derivadas del análisis de EXAFS, tomando en cuenta la presencia de vacancias de oxígeno por la menor valencia del  $\text{Sc}^{3+}$  en relación al  $\text{Zr}^{4+}$ . La expresión que relaciona dichas distancias para diferentes composiciones es [31]:

$$d_{(\text{catión-O}_i)} = \frac{d_{\text{Zr-O}_i}(1-x)(N_{\text{Zr}}/8) + d_{(\text{Sc-O})}x(N_{\text{Sc}}/8)}{(1-x)(N_{\text{Zr}}/8)+x(N_{\text{Sc}}/8)} \quad (i = 1,2) \quad (3.5)$$

donde  $x$  es la fracción molar de Sc y  $N_{\text{Zr}}$  y  $N_{\text{Sc}}$ , son los números de coordinación Zr-O y Sc-O, respectivamente.

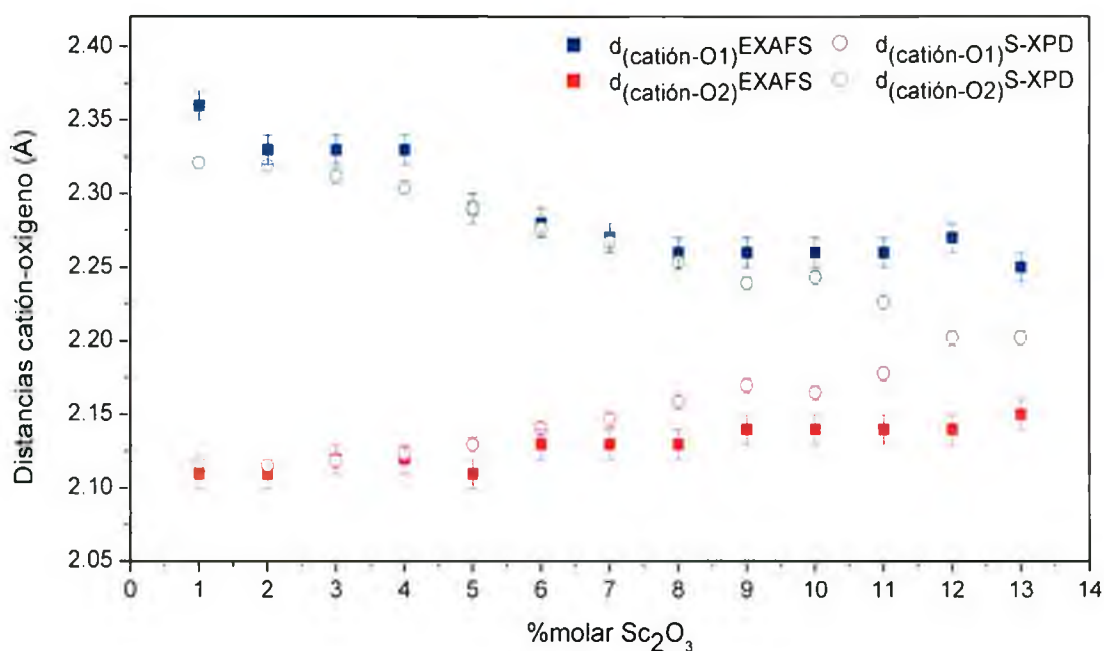
Las distancias catión-oxígeno en la fase tetragonal también fueron determinadas a partir de los resultados de S-XPD utilizando las siguientes expresiones [5,31]:

$$d_{(\text{catión-O1})} = [0,125.a^2+(z(\text{O}).c)^2]^{1/2} \quad (3.6a)$$

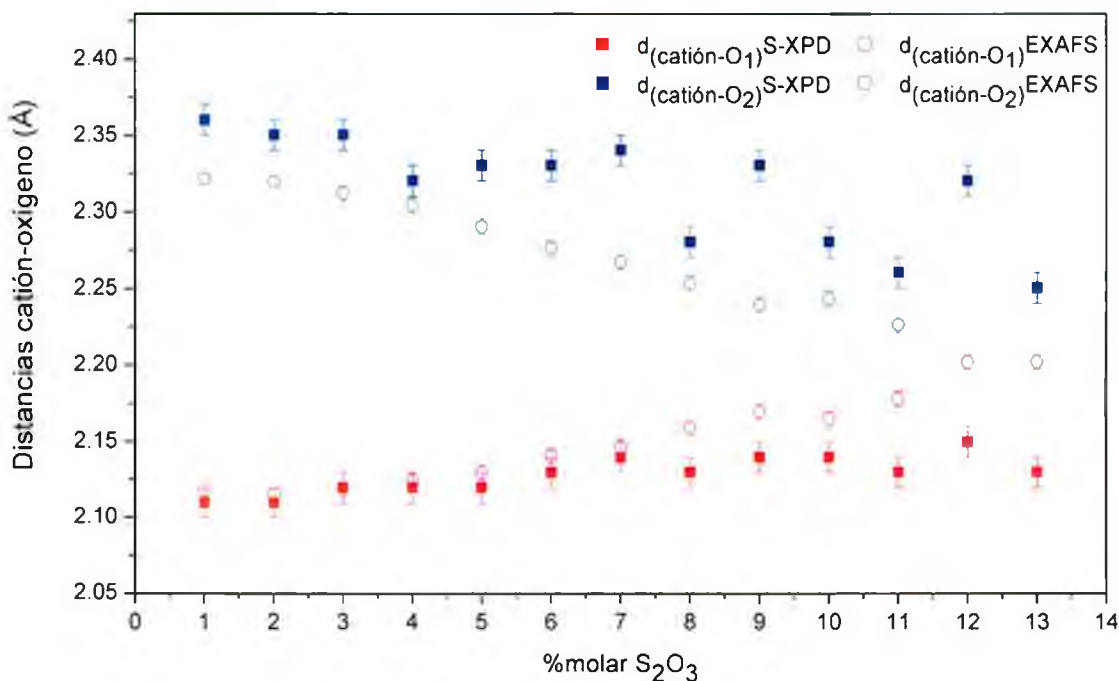
$$d_{(\text{catión-O2})} = [0,125.a^2+(0,5 - z(\text{O}))^2.c^2]^{1/2} \quad (3.6b)$$

En las Figuras 3.46 y 3.47 se representaron las distancias obtenidas por S-XPD y por EXAFS utilizando los modelos 1 y 2, respectivamente, en función del contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Para las muestras de fase cúbica, los resultados obtenidos a partir del modelo de una esfera se muestran en la Tabla 3.17.

Observando las distancias determinadas a partir de los resultados de EXAFS usando los modelos 1 y 2, podemos decir que el modelo 1 ajusta mejor las distancias obtenidas por S-XPD en el rango de composiciones de  $\text{ZrO}_2$ -1 a 9 %molar. Para ambos modelos se observa que las distancias  $d_1$  y  $d_2$  se aproximan entre sí a medida que aumenta el contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.46:** Distancias catión-oxígeno obtenidas por EXAFS utilizando el modelo 1, comparadas con las determinadas a partir de los resultados de S-XPD, en soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ - X %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.47:** Distancias catión-oxígeno obtenidas por EXAFS utilizando el modelo 2, comparadas con las determinadas a partir de los resultados de S-XPD, para soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ - X %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 3.17:** Distancias catión-oxígeno obtenidas por EXAFS utilizando el modelo de una esfera de oxígenos y las determinadas a partir de los resultados de S-XPD para las soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ -X %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de simetría cúbica.

| $\text{Sc}_2\text{O}_3$<br>(%molar) | d (EXAFS)<br>(Å) | d (S-XPD)<br>(Å) |
|-------------------------------------|------------------|------------------|
| 12                                  | 2,14(1)          | 2,202(5)         |
| 13                                  | 2,14(1)          | 2,202(5)         |

Según S-XPD, las muestras entre 9 y 12 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  presentaron una transición en composición t" hacia cúbica, en la que las distancias catión-oxígeno se hacen progresivamente iguales. Sin embargo, esta disminución en la diferencia de las distancias no se observó claramente en nuestro análisis de EXAFS. Por otro lado, como se observa en la Tabla 3.17, las distancias promedio catión-oxígeno determinadas a partir de los resultados del modelo de una esfera para las muestras de  $\text{ZrO}_2$ -12 y 13 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  resultaron muy inferiores a las que se observaron por S-XPD.

Esto indica que no sólo el orden local en la fase tetragonal es más complejo que en los modelos cristalográficos propuestos, sino que también en la estructura cúbica se presenta esta discordancia. Esto está de acuerdo con resultados de Li y coautores, que observaron resultados similares en varios sistemas basados en Zr, particularmente en  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  [32-35].

Una posible explicación para los resultados obtenidos, que se analizará en trabajos futuros, es una transición orden-desorden en el desplazamiento de los oxígenos al aumentar el contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . En la fase tetragonal, existe un desplazamiento importante en la dirección [001], que se detecta claramente en las experiencias de S-XPD, pero el análisis de EXAFS indica que también deben existir desplazamientos locales en el plano  $[\pm 1,0,0]/[0,\pm 1,0]$ . Al aumentar el contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , y por lo tanto la concentración de vacancias de oxígeno, los resultados obtenidos indican que deja de existir un eje preferencial y se produce un desorden en los desplazamientos de oxígenos, pero estos desplazamientos deben existir aún en la fase cúbica para poder explicar los resultados obtenidos por ambas técnicas. Este modelo se continuará explorando en trabajos futuros, en colaboración con el Prof. Dr. Aldo Craievich y la Profa. Dra. Márcia Fantini, del Instituto de Física de la Universidad de San Pablo, Brasil.

### 3.6 Referencias bibliográficas

- 1- R.E. Juárez, D.G. Lamas, G.E. Lascalea, N.E. Walsøe de Reca, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 133 (2000).
- 2- D.G. Lamas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.E. Fernández de Rapp, G.E. Lascalea, J.R. Casanova, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich, *Journal of Applied Crystallography*, **38**, 867 (2005).
- 3- D.G. Lamas, A.M. Rosso, M. Suarez Anzorena, A. Fernández, M.G. Bellino, M.D. Cabezas, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich, *Scripta Materialia*, **55**, 553 (2006).
- 4- F. Furlán Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr., S. Kycia, D. Bruno, R. Droppa Jr., *Journal of Synchrotron Radiation*, **13**, 46 (2006).
- 5- I.O. Fábregas, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, R.J. Prado, *Journal of Applied Crystallography*, **41**, 680 (2008).
- 6- L.M. Acuña, R.O. Fuentes, D.G. Lamas, I.O. Fábregas, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich, *Powder Diffraction*, **23**, S70 (2008).
- 7- H. Klug, L. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2da edición, John Wiley and Sons, Nueva York (1974).
- 8- J. Rodríguez-Carvajal, *FullProf* 98, versión 0.2, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), Saclay, Francia (1998).
- 9- W.E. Lee, W.M. Rainforth, "Ceramic Microstructures: Property Control by Processing", Chapman & Hall, Londres (1994).
- 10- K. Wurst, E. Schweda, D.J.M. Bevan, J. Mohyla, K.S. Wallwork, M. Hofmann, *Solid State Sciences*, **5**, 1491 (2003).
- 11- M.R. Thornber, D.J.M. Bevan, J. Graham, *Acta Crystallographica B*, **24**, 1183 (1968).
- 12- R.A. Young, "The Rietveld Method", Oxford University Press, Nueva York (1993).
- 13- H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 2885 (1998).
- 14- I.O. Fábregas, R.O. Fuentes, D.G. Lamas, M.E. Fernández de Rapp, N.E. Walsøe de Reca, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, R.J. Prado, R.P. Millen, M.L.A. Temperini, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 7863 (2006).

- 15- M.Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **57**, 17 (1996).
- 16- G. Xu, Y.W. Zhang, C.S. Liao, C.H. Yan, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6**, 5410 (2004).
- 17- K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **132**, 235 (2000).
- 18- R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, V.A. Patel, *Journal of the American Ceramic Society*, **60**, 399 (1977).
- 19- M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1131 (1996).
- 20- R.C. Garvie, *Journal of Physical Chemistry*, **69**, 1238 (1965).
- 21- R.C. Garvie, *Journal of Physical Chemistry*, **82**, 218 (1978).
- 22- E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, *Journal of Solid State Chemistry*, **149**, 399, (2000).
- 23- S. Shukla, S. Seal, R. Vij, S. Bandyopadhyay, Z. Rahman, *Nano Letters*, **2**, 989 (2002).
- 24- M.J. Mayo, A. Suresh, W.D. Porter, *Reviews on Advanced Materials Science*, **5**, 100 (2003).
- 25- H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Journal of Applied Crystallography* **91**, 6493, (2002).
- 26- P. Simoncic, A. Navrotsky, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 2143 (2007).
- 27- D.B. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley publishing Company Inc., Massachusetts (1959).
- 28- P.L. Chang, Y.C. Wu, S.J. Lai, F.S. Yen, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 3341 (2009).
- 29- E.K. Akdogan, W. Mayo, A. Safari, C.J. Rawn, E.A. Payzant, *Ferroelectrics*, **223**, 11 (1999).
- 30- L.M. Acuña, D.G. Lamas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, R.J. Prado, *Journal of Applied Crystallography*, **43**, 227 (2010).
- 31- I.O. Fábregas, "Fases metaestables y nuevas propiedades en materiales nanoestructurados basados en  $\text{ZrO}_2$  - Aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido", Tesis de Doctorado en Química Inorgánica,

Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2008). Director: Dr. D.G. Lamas.

32- P. Li, I.-W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *Physical Review B*, **48**, 10063 (1993).

33- P. Li, I.-W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *Physical Review B*, **48**, 10074 (1993).

34- P. Li, I.-W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *Physical Review B*, **48**, 10082 (1993).

35- P. Li, I.-W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *Journal of the American Ceramic Society*, **77**, 1281 (1994).

36- T. Ressler, *Journal of Synchrotron Radiation*, **5**, 118 (1998).

# *Capítulo 4*

---

**Fases metaestables en cerámicos densos  
de  $\text{ZrO}_2\text{-S}_2\text{O}_3$  sinterizados a baja  
temperatura**

---

En el Capítulo 3 hemos estudiado las fases presentes en polvos nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , determinando fehacientemente que la estructura cristalina presente en los mismos depende, además de la temperatura y composición, del tamaño medio de cristalita. Un resultado de particular interés es que la aparición de la estructura romboédrica puede ser evitada en materiales nanoestructurados, reteniéndose las estructuras cúbica o tetragonal, para lo cual pudo determinarse un tamaño crítico de cristalita promedio. Esto puede ser muy importante para las aplicaciones tecnológicas, ya que las fases tetragonal y cúbica tienen excelente conductividad iónica, mientras que las fases romboédricas (particularmente la fase  $\beta$ ) tienen pobres propiedades eléctricas. Sin embargo, el mecanismo de retención de fases que determinamos para los polvos, puede modificarse o no ser aplicable en el caso de cerámicos densos.

En las SOFCs, el electrolito debe presentar una alta densidad para evitar que entren en contacto el combustible con el aire (ver el Capítulo 2), ya que esto podría provocar un accidente. Además, la porosidad influye en la conductividad impidiendo el paso de los iones entre los granos del material. La densificación de los polvos se logra por un proceso de sinterizado a alta temperatura. En este proceso se produce un crecimiento importante de los granos y tradicionalmente se trabaja a temperaturas de 1500-1600°C, obteniéndose materiales con tamaños promedio de grano de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

En la literatura existe un acuerdo general en que las fases presentes en estos cerámicos son altamente dependientes de la historia del material (temperatura de sinterizado, tiempo, etc.) y de los métodos de preparación [1-4].

Este capítulo está dedicado a estudiar las fases presentes en cerámicos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  sinterizados a bajas temperaturas (1100 a 1300°C), obteniéndose materiales con tamaños promedio de grano inferiores al micrón. Este procesado a baja temperatura fue posible gracias a las propiedades reactivas de los polvos nanoestructurados sintetizados, ya que poseen una morfología propicia para su eficiente densificación. Además, el proceso de molienda energético utilizado permitió obtener un polvo más desaglomerado.

Los cerámicos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X convencional (XPD) o con radiación sincrotrón (S-XPD), microscopía electrónica de barrido (SEM), medidas de densidad y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Como veremos a continuación, se logró la supresión de la fase  $\beta$  en los cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  por un efecto conjunto del tamaño de grano fino y la generación de tensiones internas debidas a la alta densidad de los materiales. También se evaluó la adición de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como co-dopante del sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , para los mismos fines de retención de fases de alta conductividad iónica. Se estudiaron también cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -8 y 9 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sinterizados a las mismas temperaturas.

## 4.1 Metodología experimental y técnicas de caracterización

### 4.1.1 Preparación de electrolitos de $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$

Los cerámicos fueron preparados a partir de polvos nanoestructurados sintetizados por gelificación-combustión nitrato-lisina utilizando  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (Alpha Aesar, USA, 99,9%) y  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Standford Materials, USA, 99,99%) como precursores. Esta ruta fue desarrollada en la Sección 3.1. En este caso, las composiciones que se estudiaron fueron:  $\text{ZrO}_2$ -8, 9 y 10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Además, se estudió la incorporación de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como co-dopante mediante el agregado de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Alemania, 99,99%) en el proceso de síntesis. La composición estudiada fue:  $\text{ZrO}_2$ -9 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -1 %molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Los polvos fueron molidos en un molino de bolas de YSZ, en etanol a 650 r.p.m. durante 2 horas para desaglomerar los agregados de mayor tamaño. Posteriormente, fueron prensados en forma uniaxial utilizando una matriz cilíndrica de 8 mm de diámetro bajo una presión de 600 MPa. El sinterizado se llevó a cabo a diferentes temperaturas con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . Se evaluaron las siguientes condiciones de sinterizado:

- i. 1300°C, durante 4 h,
- ii. 1200°C, durante 5 h,
- iii. 1100°C, durante 5 h.

El esquema de preparación de cerámicos se muestra en la Figura 4.1.

Como referencia se preparó, además, una muestra a partir de polvo comercial de composición  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (Nextech Materials), con un tratamiento de sinterizado a 1450°C durante 3 horas.



**Figura 4.1:** Esquema de preparación de las muestras cerámicas.

#### **4.1.2 Microscopía electrónica de barrido**

La morfología de los polvos sintetizados y la microestructura de los cerámicos densos fue observada por SEM empleando un microscopio Philips 515, dependiente del Departamento de Investigaciones en Corrosión de CITEFA y un microscopio de emisión de campo FE-SEM DSM 982 Gemini, perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

En el caso de las muestras de polvos, se depositó una pequeña cantidad de las mismas sobre el portamuestras con una cinta de carbono que permite el buen contacto eléctrico entre ambos. Para la observación adecuada de las pastillas densas, las mismas fueron metalizadas con una capa de oro.

En el caso de los polvos, se estudió su grado de aglomeración, tamaño de partícula y morfología. Estos factores son fundamentales en el posterior procesamiento y deben ser optimizados. En las pastillas sinterizadas, se determinó el tamaño medio de grano y se observó la presencia de poros.

#### **4.1.3 Área específica BET**

Las propiedades de sinterizado de los polvos depende en gran medida de su área específica, por lo que la medición de la misma es un parámetro de interés

en la evaluación de las diferentes rutas de síntesis. Las experiencias se realizaron utilizando la técnica de "Brunauer, Emmett, y Teller" (BET). La misma se basa en la medición de la fisisorción de gas nitrógeno como una capa monomolecular sobre la superficie de cada partícula. Se utilizó un equipo Quantachrome Autosorb-1MP, perteneciente al CINSO, CONICET-CITEFA.

#### 4.1.4 Medidas de densidad

La densidad de las pastillas cerámicas se determinó a partir de su masa, medida con una balanza analítica, y su volumen, calculado a partir de las dimensiones de las pastillas (forma cilíndrica). Se calculó la densidad relativa con respecto a la densidad cristalográfica teórica, la cual se calculó considerando una estructura cúbica. Los errores derivados de esta aproximación son contemplados en los valores de densidad que se informan. La Tabla 4.1 resume la nomenclatura que se utilizará en este capítulo para referirse a los cerámicos de diferentes composiciones y las respectivas densidades teóricas calculadas.

**Tabla 4.1:** Nomenclatura, composición y densidad teórica de las muestras estudiadas.

| Nomenclatura | Composición                                                                                       | Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 8ScSZ        | ZrO <sub>2</sub> -8 %molar Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                         | 5,80                                  |
| 9ScSZ        | ZrO <sub>2</sub> -9 %molar Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                         | 5,75                                  |
| 10ScSZ       | ZrO <sub>2</sub> -10 %molar Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                        | 5,71                                  |
| 1Y9ScSZ      | ZrO <sub>2</sub> -9 %molar Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 %molar Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,81                                  |
| NT10ScSZ     | ZrO <sub>2</sub> -10 %molar Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Nextech Materials)                    | 5,71                                  |

#### 4.1.5 Difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón

La técnica de S-XPD se utilizó para la determinación de la estructura cristalina de los cerámicos densos. Las experiencias se realizaron en la línea D10B-XPD del LNLS, Campinas, Brasil, en condiciones similares a las descritas en la Sección 3.1. Se utilizó una longitud de onda de 1,5501 Å y las mediciones se realizaron en el modo de alta intensidad.

Los cerámicos densos se analizaron tal cual fueron obtenidos del proceso de sinterizado, es decir como material denso y no en forma de polvo, ya que una molienda puede desestabilizar las fases metaestables retenidas en los cerámicos.

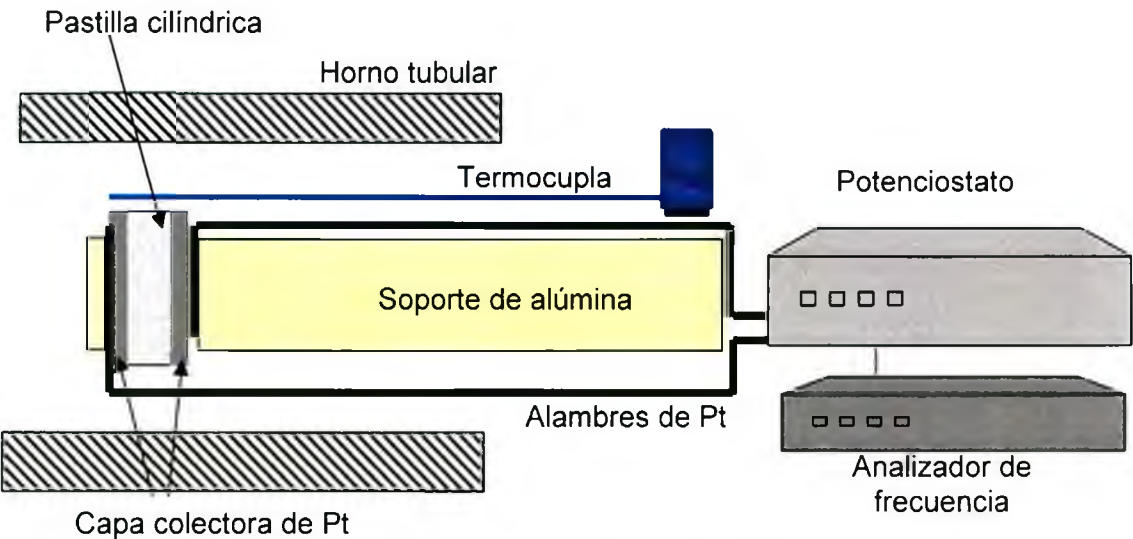
Previamente, las muestras fueron analizadas con un difractómetro Philips PW 3710, operado con radiación Cu-K $\alpha$  y monocromador de grafito. Este equipo pertenece al CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos), CONICET-CITEFA.

**4.1.6 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)**

La conductividad iónica de los electrolitos se determinó mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La misma es ampliamente utilizada y es fundamental en el área de materiales para SOFCs.

En la técnica de EIS se determina la parte real y la parte imaginaria ( $Z'$  y  $Z''$ ) de la impedancia  $Z$  a partir de mediciones de voltaje y corriente cuando se aplica una señal alterna de frecuencia variable sobre la muestra. Los fundamentos básicos de esta técnica se pueden encontrar en numerosas referencias [5,6]. La interpretación de los datos obtenidos mediante EIS para materiales policristalinos basados en ceria y circonia ha sido largamente documentada [5,7-9].

Estas mediciones se realizaron utilizando un analizador de respuesta en frecuencia Solartron 1255 y un potenciostato 273A EG&G Princeton Applied Research del CINSO. El rango de frecuencias fue de  $10^5$  a 0.1 Hz. Se utilizaron electrodos de Pt y conectores de Pt entre la pastilla cerámica a estudiar y el equipo de medición. Los electrodos se depositaron sobre ambas caras de la pastilla utilizando pintura comercial de Pt y posteriormente se efectuó un tratamiento térmico a 850°C durante 1 hora para su fijado.



**Figura 4.2:** Esquema del diseño experimental de medición de electrolitos mediante EIS.

En la Figura 4.2 se muestra un esquema del sistema utilizado en esta tesis para las mediciones de EIS. La pastilla fue soportada dentro del horno con una celda de alúmina diseñada para tal fin. La temperatura fue controlada mediante una termocupla colocada junto a la pastilla. Las mediciones se realizaron en atmósfera de aire a temperaturas entre 300 y 800°C, en enfriamiento, utilizando un horno tubular.

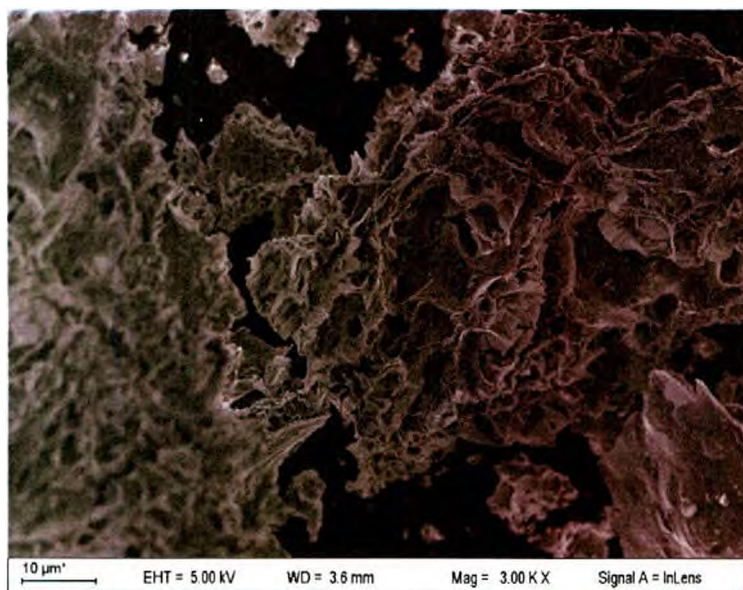
## 4.2 Microestructura de los polvos y cerámicos

La morfología de los polvos nanocristalinos sintetizados por gelificación-combustión presentó características similares para las diferentes composiciones estudiadas. Las Figuras 4.3 y 4.4 presentan micrografías SEM de los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , tomadas con diferente magnificación. Las muestras presentaron "agregados" de apariencia esponjosa, con poros de distribución homogénea. Con un mayor aumento (Figura 4.5) se observaron agregados más pequeños, de aproximadamente 50-80 nm, los cuales estaban formados por más de una cristalita, ya que el tamaño promedio de las mismas, calculado mediante la ecuación de Scherrer (Sección 3.2), fue de aproximadamente 10 nm.

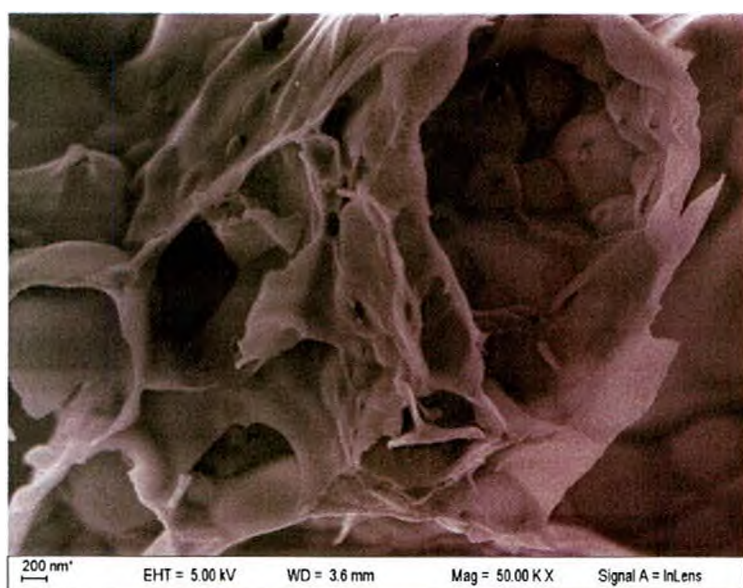
El área específica BET de los polvos sintetizados por gelificación-combustión, fue determinada en  $(10,0 \pm 0,2) \text{ m}^2/\text{g}$ , para todas las composiciones estudiadas.

En las Figuras 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 se presentan micrografías SEM de los cerámicos de 8ScSZ, 9ScSZ, 10ScSZ y 1Y9ScSZ sinterizados en las diferentes condiciones estudiadas, respectivamente. La Figura 4.10 corresponde a la muestra comercial sinterizada a 1450°C durante 3 horas, en la cual se aprecia que el tamaño de sus granos es comparativamente mayor que el de las muestras preparadas a partir de polvos sintetizados por gelificación-combustión y tratadas a temperaturas inferiores.

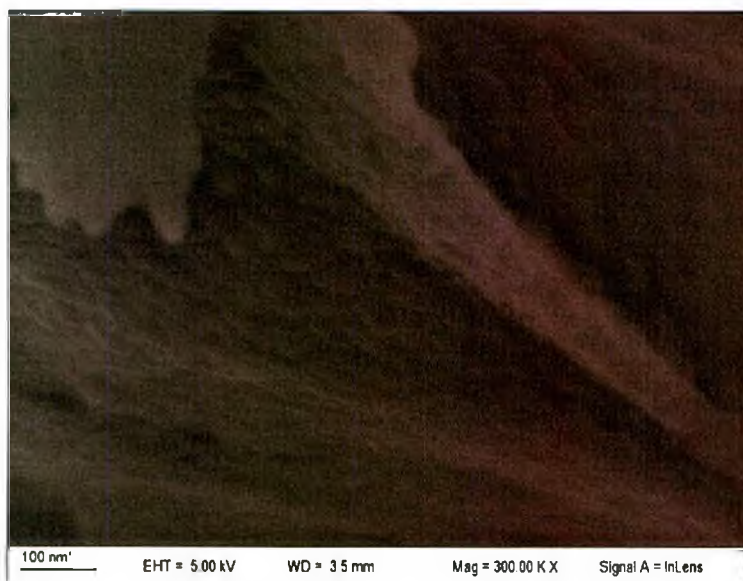
La Tabla 4.2 resume los tamaños de grano y las densidades relativas calculadas para los diferentes cerámicos. Podemos observar que las densidades de los cerámicos sinterizados a 1100°C son relativamente bajas (88 a 92%) mientras que aquéllos sinterizados a 1200°C y 1300°C presentan densidades superiores al 94%.



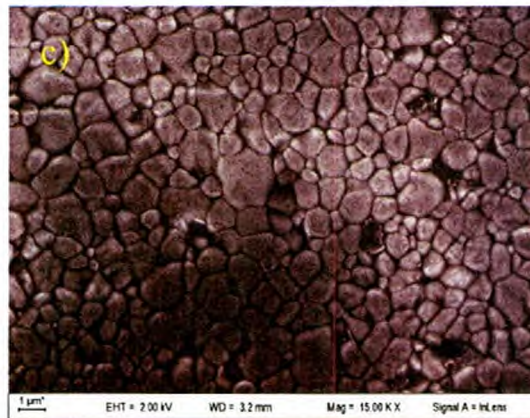
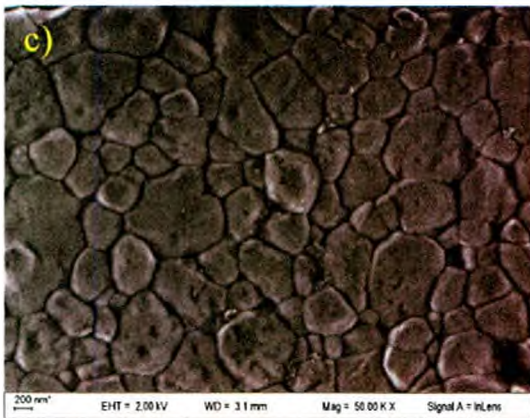
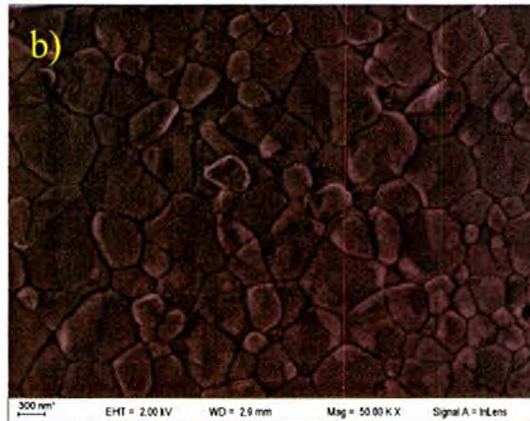
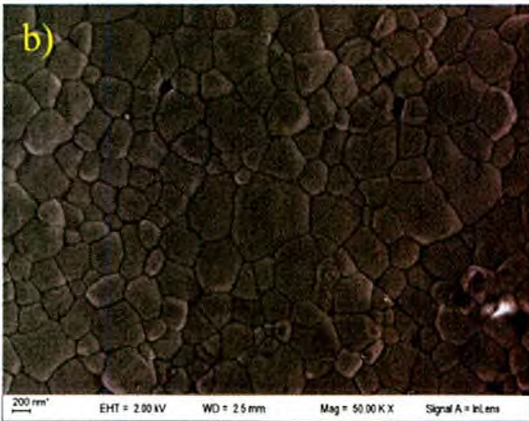
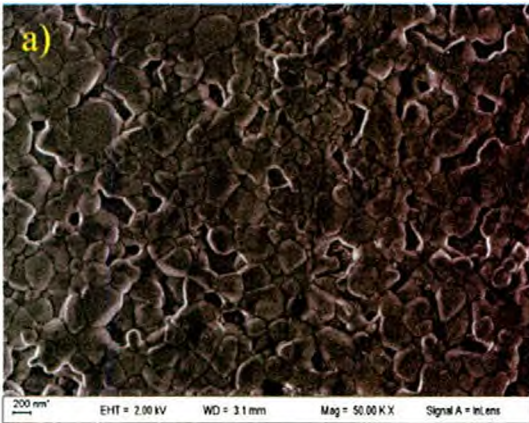
**Figura 4.3:** Micrografía SEM de un polvo nanoestructurado de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , sintetizado por gelificación-combustión.



**Figura 4.4:** Micrografía SEM del polvo nanoestructurado de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sintetizado por gelificación-combustión de la Figura anterior, obtenida con mayor magnificación.

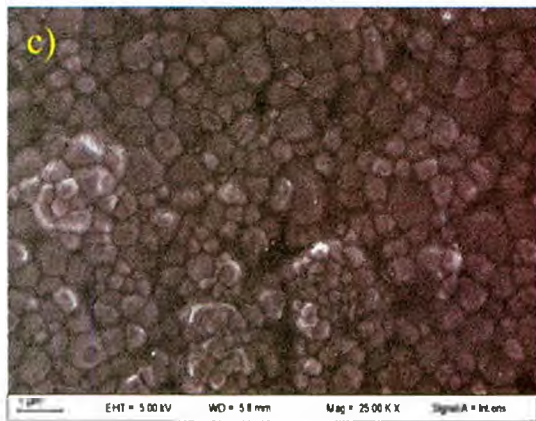
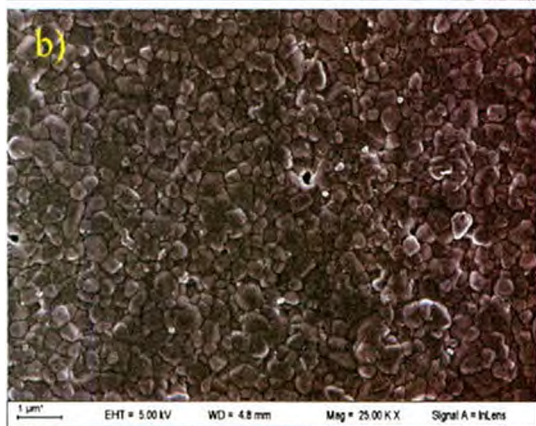
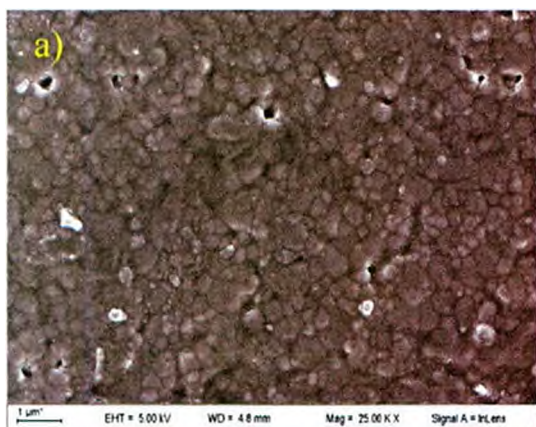


**Figura 4.5:** Micrografía SEM del polvo de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de las figuras anteriores, obtenida con alta magnificación.

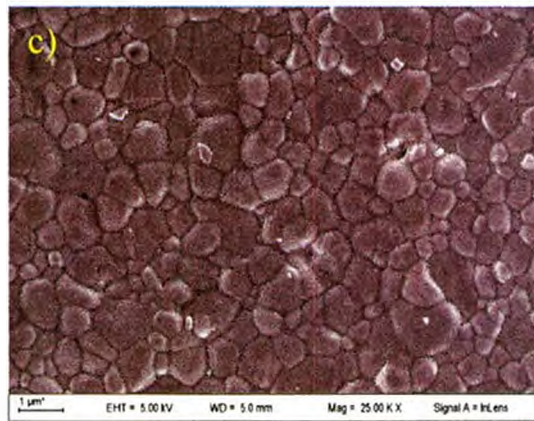
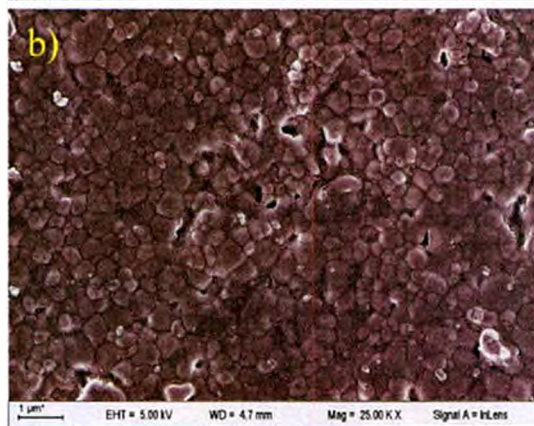
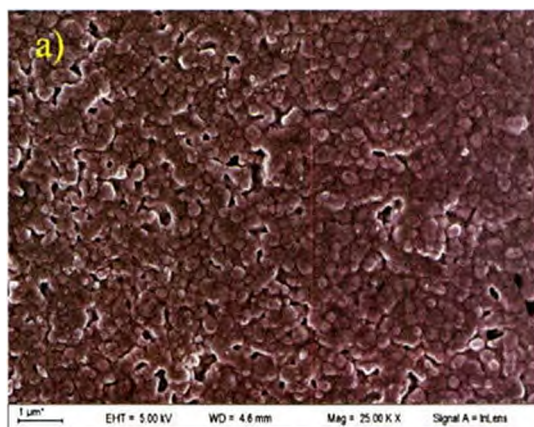


**Figura 4.6:** Micrografías SEM de cerámicos de 10ScSZ, sinterizados a: a) 1100°C durante 5h; b) 1200°C durante 5h; c) 1300°C durante 4h.

**Figura 4.7:** Micrografías SEM de cerámicos de 1Y9ScSZ, sinterizados a: a) 1100°C durante 5h; b) 1200°C durante 5h; c) 1300°C durante 4h.



**Figura 4.8:** Micrografías SEM de cerámicos de 8ScSZ, sinterizados a: a) 1100°C durante 5h; b) 1200°C durante 5h; c) 1300°C durante 4h.



**Figura 4.9:** Micrografías SEM de cerámicos de 9ScSZ, sinterizados a: a) 1100°C durante 5h; b) 1200°C durante 5h; c) 1300°C durante 4h.



**Figura 4.10:** Micrografía SEM de un cerámico de NT10ScSZ sinterizado a 1450°C durante 3h (muestra de referencia).

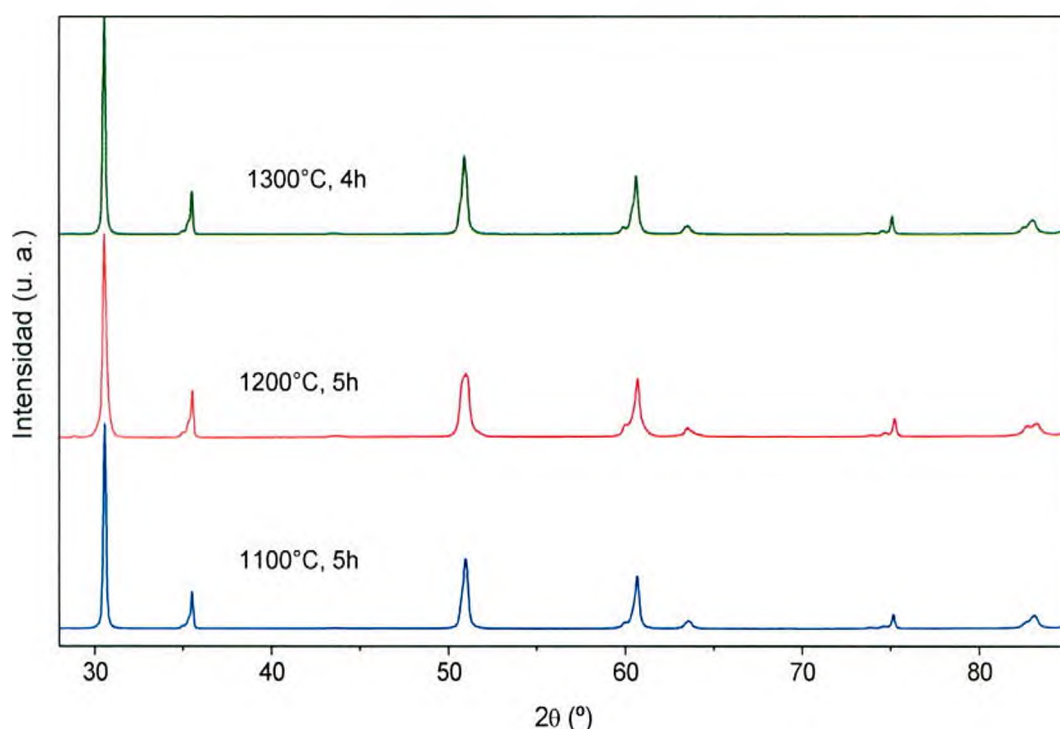
**Tabla 4.2:** Densidad y tamaños promedio de grano de los cerámicos preparados

| <b>Muestra</b> | <b>Temperatura de sinterizado (°C)</b> | <b>Densidad relativa (%)</b> | <b>Tamaño promedio de grano (µm)</b> |
|----------------|----------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 8ScSZ          | 1300                                   | 96(1)                        | 0,67(5)                              |
| 8ScSZ          | 1200                                   | 93(1)                        | 0,40(2)                              |
| 8ScSZ          | 1100                                   | 91(1)                        | 0,25(1)                              |
| 9ScSZ          | 1300                                   | 96(1)                        | 0,71(5)                              |
| 9ScSZ          | 1200                                   | 94(1)                        | 0,40(2)                              |
| 9ScSZ          | 1100                                   | 91(1)                        | 0,23(1)                              |
| 10ScSZ         | 1300                                   | 97(1)                        | 0,78(5)                              |
| 10ScSZ         | 1200                                   | 95(1)                        | 0,45(5)                              |
| 10ScSZ         | 1100                                   | 90(1)                        | 0,25(1)                              |
| 1Y9ScSZ        | 1300                                   | 96(1)                        | 0,83(5)                              |
| 1Y9ScSZ        | 1200                                   | 94(1)                        | 0,48(2)                              |
| 1Y9ScSZ        | 1100                                   | 88(1)                        | 0,24(1)                              |
| NT10ScSZ       | 1450                                   | 99(1)                        | 3,0(2)                               |

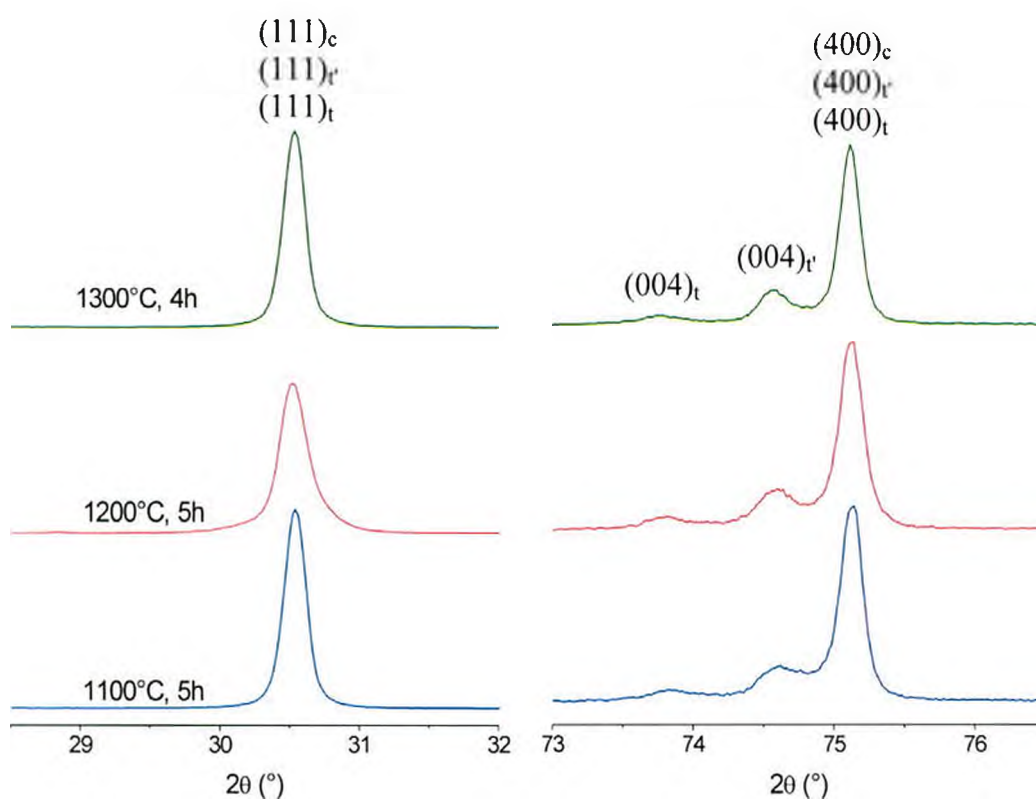
**4.3 Estructura cristalina de los cerámicos densos de ScSZ**

**4.3.1 Fases presentes en cerámicos de ZrO<sub>2</sub>-8 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizados a baja temperatura**

En la Figura 4.11 se presentan los datos de S-XPD de las muestras de ZrO<sub>2</sub>-8 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas bajo las diferentes condiciones estudiadas. No se detectaron picos correspondientes a las fases monoclinica o romboédrica en ningún caso. Se observó la presencia de una fase de estructura cúbica y dos fases de estructura tetragonal con diferente cociente c/a para todas las temperaturas de sinterizado. En la Figura 4.12 se muestran las regiones de bajo ángulo, donde se puede confirmar la ausencia de las fases monoclinica y romboédrica, y de alto ángulo, que permite identificar los picos más importantes de las fases tetragonal y cúbica. En la región de alto ángulo se indicaron los picos identificados para cada fase.



**Figura 4.11:** Diagramas de S-XPD de los cerámicos densos de 8ScSZ sinterizados a diferentes temperaturas.



**Figura 4.12:** Regiones de bajo ángulo (izquierda) y de alto ángulo (derecha) de los diagramas de S-XPD de los cerámicos densos de 8ScSZ sinterizados a diferentes temperaturas. Las regiones de bajo ángulo y de alto ángulo corresponden a los picos de Bragg (111) y (004)/(400) de las fases tetragonal y/o cúbica.

En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros de red calculados a partir de las posiciones de los picos de Bragg  $(004)_t$ ,  $(004)_{t'}$ ,  $(400)_t$ ,  $(400)_{t'}$  y  $(400)_c$  de las fases tetragonal y cúbica. Para afirmar que las posiciones de los picos  $(400)_t$ ,  $(400)_{t'}$  y  $(400)_c$  son muy similares, como se muestra en la figura 4.13, se tuvo en cuenta los resultados del Capítulo 3 (ver Tablas 3.1 y 3.2 y la Figura 3.5), que confirman que los parámetros de red  $a_t$  y  $a_c$  son prácticamente independientes de la composición y muy similares entre sí. Debemos recordar que  $d(400)_t = 4 \cdot a_t$  y  $d(400)_c = 4 \cdot a_c$ . En cambio, el parámetro  $c_t$  decrece con la composición y es menor para la forma  $t'$  que para la  $t$ , por lo que el pico  $(004)_t$  debe estar a la izquierda del pico  $(004)_{t'}$ . Para confirmar la posición de los picos de cada fase, también se realizaron simulaciones teóricas de los difractogramas. Todas las reflexiones observadas pueden ser explicadas mediante las fases propuestas.

Si bien los límites del diagrama de fases estables-metaestables del sistema  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$  continúan siendo discutidos en la literatura, existe un acuerdo en que se presenta un campo de fases tetragonal y cúbica por encima de  $1000^\circ C$  [5,10-12]. Además, la retención de una fase metaestable  $t'$ , de bajo cociente axial  $c/a$ , ha sido observada por diferentes autores, al igual que en otros sistemas basados en  $ZrO_2$  (ver Capítulo 2, Sección 2.4). Scardi y colaboradores han determinado, mediante experimentos con radiación sincrotrón, que la fase  $t'$  puede ser estable aún después de largos tratamientos a altas temperaturas [12].

**Tabla 4.3:** Parámetros de red y cociente axial calculados a partir de las posiciones de las reflexiones  $(004)_t$ ,  $(004)_{t'}$ ,  $(400)_t$ ,  $(400)_{t'}$  y  $(400)_c$  para los cerámicos de 8ScSZ. Se obtuvieron los mismos valores para todas las temperaturas de sinterizado, considerando los errores experimentales.

| Fase | a (Å)    | c (Å)    | c/a      |
|------|----------|----------|----------|
| t'   | 5,088(5) | 5,120(5) | 1,006(2) |
| t    | 5,088(5) | 5,165(5) | 1,015(2) |
| c    | 5,088(5) |          | 1        |

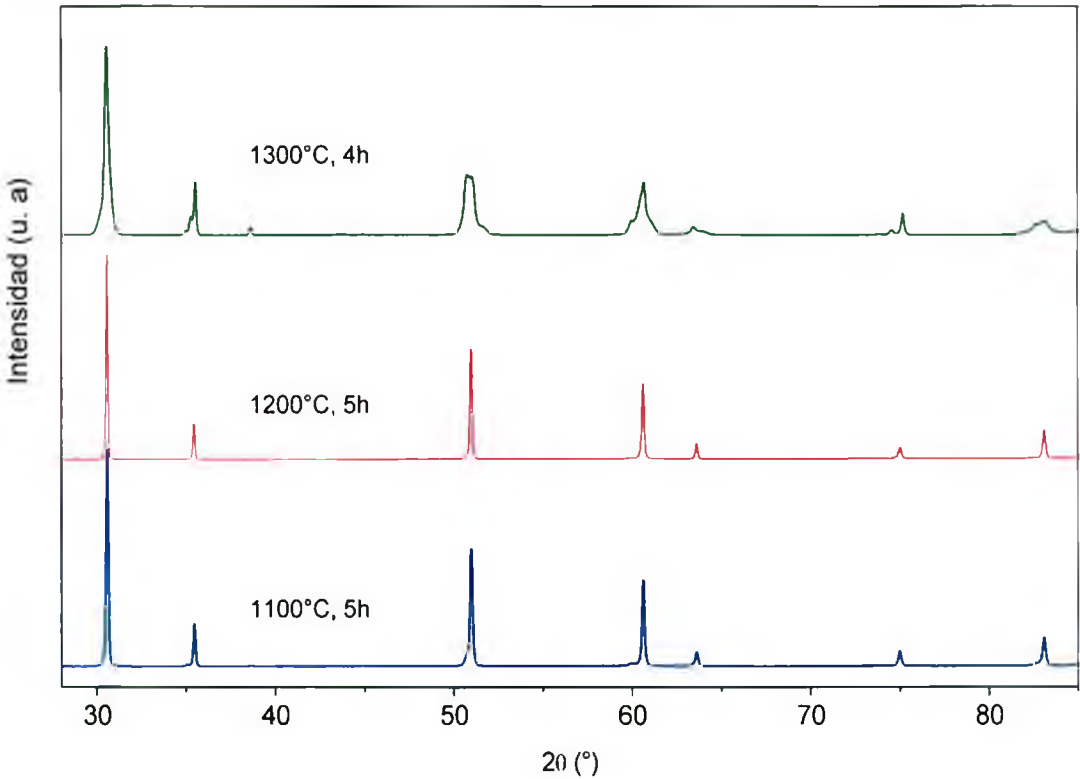
En el presente caso, el polvo de partida para la preparación de los cerámicos presentó una fase  $t'$  pura, según lo presentado en el Capítulo 3. Teniendo esto en cuenta, podemos asumir que las fases detectadas en los cerámicos presentados en esta sección corresponden a una fase metaestable  $t'$

(de bajo cociente axial  $c/a$ , que permaneció sin transformar) y dos fases provenientes de la descomposición a alta temperatura de dicha fase  $t'$ , una de estructura cúbica (de alto contenido de dopante) y otra tetragonal (de mayor  $c/a$  y bajo contenido de dopante), denominada  $t$ . Posiblemente, la resistencia a una completa transformación se deba a la relativa baja movilidad de los cationes a estas temperaturas de sinterizado (1100-1300°C).

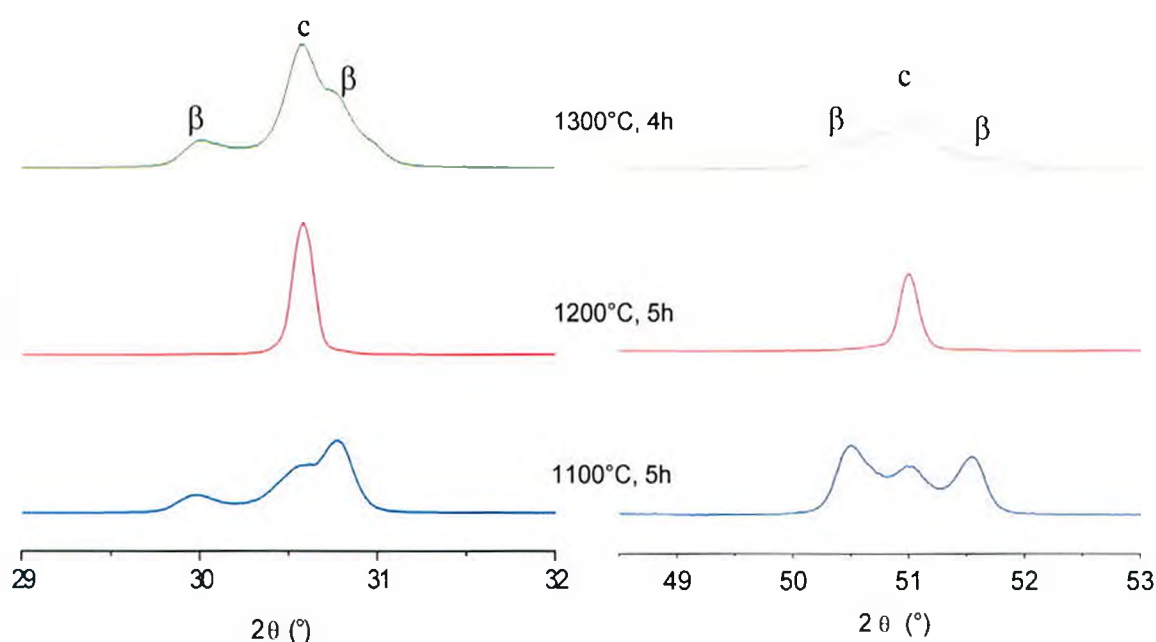
La diferencia principal de este trabajo con el de Scardi y colaboradores reside en el modo de preparación de las muestras y, por lo tanto, en el mecanismo de retención de la fase  $t'$ . En nuestro caso la retención se logra por un proceso de síntesis que resulta en materiales nanoestructurados altamente homogéneos en composición.

**4.3.2 Supresión de la fase  $\beta$  por tamaño de grano y tensiones intergranulares en  $ZrO_2$ -9 y 10 %molar  $Sc_2O_3$**

En la Figura 4.13 se presentan los diagramas de S-XPD de las muestras de 10ScSZ sinterizadas bajo las diferentes condiciones estudiadas. La Figura 4.14 muestra la zona de los picos más importantes de las fases cúbica y romboédrica, donde pueden apreciarse con mayor detalle.



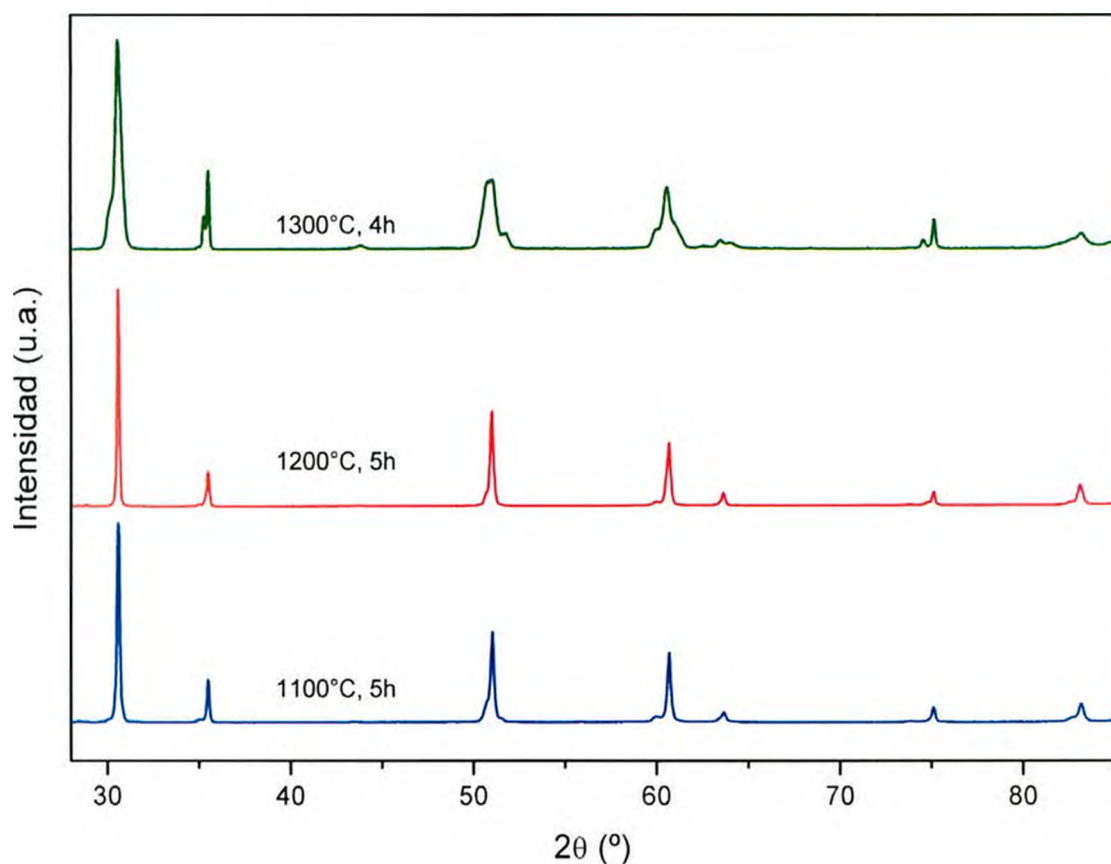
**Figura 4.13:** Diagramas de S-XPD de los cerámicos densos de 10ScSZ sinterizados a diferentes temperaturas.



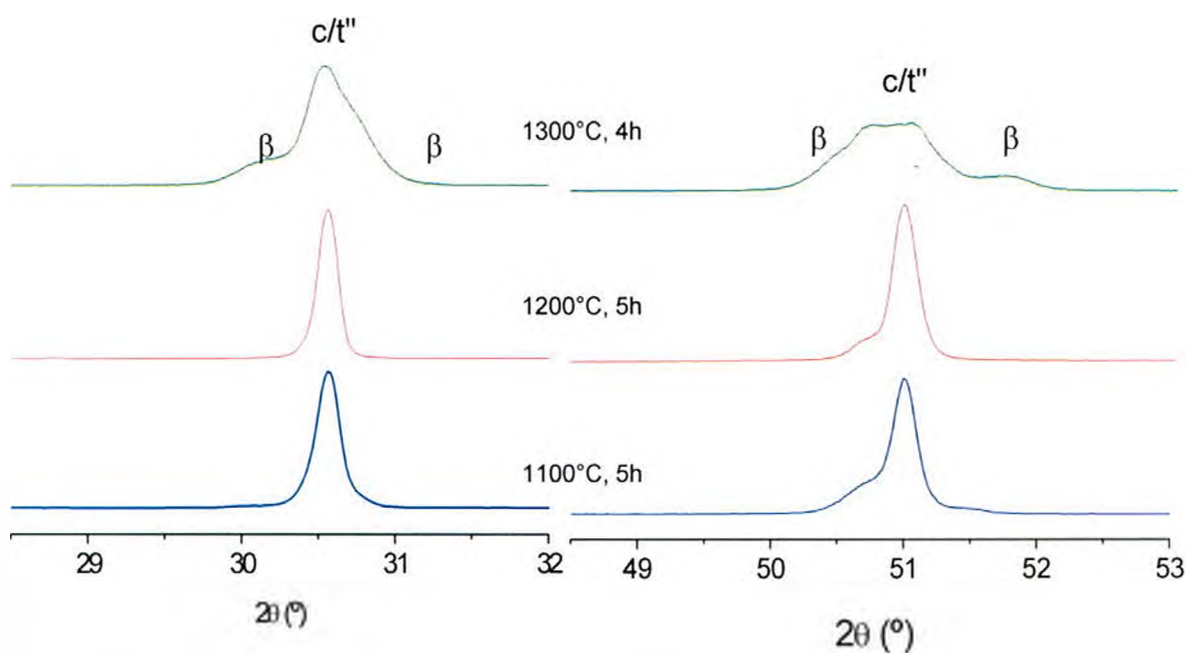
**Figura 4.14:** Regiones correspondientes a los picos  $(111)_c$  (izquierda) y  $(220)_c$  (derecha) de los diagramas de S-XPD de los cerámicos densos de 10ScSZ sinterizados a diferentes temperaturas.

Puede observarse que las muestras sinterizadas a 1100 y 1300°C presentan mezcla de fases cúbica y romboédrica  $\beta$ , con un alto contenido de esta última. Por otra parte, en la muestra sinterizada a 1200°C, la fase mayoritaria es cúbica, con una muy pequeña fracción de fase  $\beta$  (trazas no cuantificables por el método de Rietveld). Por la posición de los picos identificados (de muy baja intensidad), esta fase  $\beta$  posee una relación  $c/a$  menor que la observada en las muestras donde su contenido es mayor.

Se observó un comportamiento similar en las muestras de 9ScSZ, pero con menor contenido de fase  $\beta$ , especialmente en las muestras sinterizadas a 1100°C, en la cual se observan picos muy débiles pertenecientes a la fase  $\beta$ . Los diagramas de S-XPD se presentan en la Figura 4.15, mientras que en la Figura 4.16 se amplían las regiones cercanas a los picos  $(111)$  y  $(220)$  de la fase cúbica. Al igual que en las muestras de 10ScSZ, puede observarse que las muestras de 9ScSZ sinterizadas a 1100 y 1300°C presentan picos correspondientes a la fase romboédrica  $\beta$  (poco intensos para la muestra sinterizada a 1100°C), mientras que la muestra sinterizada a 1200°C está libre de dichos picos.



**Figura 4.15:** Diagramas de S-XPD de los cerámicos densos de 9ScSZ sinterizados a diferentes temperaturas.



**Figura 4.16:** Regiones correspondientes a los picos  $(111)_c$  (izquierda) y  $(220)_c$  (derecha) de los diagramas de S-XPD de los cerámicos densos de 9ScSZ sinterizados a diferentes temperaturas.

Por otra parte, en las muestras de 9ScSZ y 10ScSZ sinterizadas a 1300°C se observa un pico a la izquierda del (220)<sub>c</sub>, además del pico de la fase β, el cual, en principio, puede asignarse a una estructura tetragonal. Este pico es más intenso en la muestra de 9ScSZ. Por lo tanto, estas muestras presentan una mezcla compleja de fases y su correcta identificación requiere de mayores estudios, ya que puede haber una superposición importante de picos. Por ejemplo, consideramos que sería interesante realizar experimentos de S-XPD a alta temperatura, lo cual nos permitiría eliminar los picos provenientes de la fase β. Es factible la presencia de la fase t'. Si bien en cerámicos de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la fase t' aparece sólo en enfriamientos rápidos, según lo informado por Badwal en muestras de ZrO<sub>2</sub>-9 %molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede presentar esta fase aún con enfriamientos relativamente lentos desde la temperatura de sinterizado (ej. 5°C.min<sup>-1</sup>) [13]. Por lo tanto, en las muestras sinterizadas a 1300°C no podemos descartar la posible presencia de una fase t', formada en el enfriamiento. También es posible que a esta temperatura se esté perdiendo la homogeneidad en composición del polvo precursor. Se debe notar que también se observa un pico a la izquierda del (200)<sub>c</sub> en las muestras de 9ScSZ sinterizadas a 1100 y 1200°C, de muy baja intensidad en comparación con la muestra tratada a 1300°C.

La característica común que presentan las muestras de 9ScSZ y 10ScSZ es que la fase β aparece por encima y por debajo de una temperatura de sinterizado de 1200°C, con la diferencia de que el contenido de fase β es menor en las muestras de 9ScSZ. Estos resultados pueden ser interpretados sobre la base de que la estabilidad de las fases se ve afectada significativamente por el tamaño de grano y las tensiones intergranulares [14-18]. El tamaño crítico para la retención de la fase cúbica (o tetragonal) depende, por lo tanto, de la densidad de los cerámicos.

Como mencionamos en el capítulo anterior, Garvie propuso un modelo para explicar la estabilidad de las fases dependientes del tamaño de cristalita que se basa en que la energía libre de una determinada fase contiene dos términos [14,15]:

1) un término que es debido a la energía libre del volumen,  $G_{vol}$  ( $G_1 = 1/6\pi D^3 G_{vol}$ , donde D es el tamaño de cristalita).

2) un término debido a la energía libre de superficie,  $\gamma$  ( $G_2 = \pi D^2 \gamma$ ).

La diferencia de energía libre de las fases en cuestión, en el punto de transformación, es cero. De esta manera, podemos relacionar el tamaño de la partícula o cristalita con la temperatura de transformación.

Mayo y colaboradores han profundizado en esta teoría y comparado con resultados obtenidos en diferentes sistemas, particularmente en circonia dopada con itria, donde se observa que la transformación tetragonal-monoclínica es dependiente del tamaño de cristalita [18]. Estos autores consideran, además, un término debido a la compresión elástica del sólido bajo la presión ejercida por una superficie curva, obteniendo así una mejor aproximación a los resultados experimentales.

En el caso de cerámicos densos, estos autores proponen que se debe considerar un término adicional correspondiente a la energía libre debida a las tensiones. En los materiales densos, los granos potencialmente transformables, se encuentran embebidos en una matriz. Cuando ocurre la transformación (tetragonal a monoclínica, en el caso que estos autores estudiaron), que conlleva un aumento de volumen, tanto su entorno como el mismo grano deben deformarse elásticamente para acomodar el desarreglo geométrico producido. El requerimiento de compatibilidad geométrica lleva a considerar un término de energía por tensiones, por lo que los materiales densos tienen temperaturas de transformación menores que los polvos y, por la misma razón, los tamaños críticos de cristalita (o grano) resultan considerablemente mayores. A partir de estas consideraciones termodinámicas se obtiene una relación que vincula el tamaño de cristalita o de grano con la variación de entalpía de volumen  $\Delta H_{vol}$ , la diferencia de energía de superficie  $\Delta \gamma$  para polvos y, en el caso de cerámicos densos, un término  $\Delta U_s$ , debido a la energía libre de las tensiones generadas.

También es importante considerar el trabajo de Shukla y coautores sobre el efecto de la morfología en la estabilización de  $ZrO_2$  tetragonal, en el que demuestra que la estabilidad de la fase tetragonal depende fuertemente de la tendencia a formar agregados en el caso de  $ZrO_2$  nanocristalina [19]. Como resultado de la fuerte agregación, estos materiales retienen la fase tetragonal en forma metaestable en muestras con un tamaño de cristalita superior al tamaño crítico determinado para polvos desaglomerados. El mecanismo al que dichos autores atribuyeron este fenómeno se vincula con la supresión del aumento de

volumen asociado a la transformación tetragonal a monoclinica, debido a la fuerte aglomeración de las nanocristalitas.

Se ha establecido que, al igual que la transformación  $t \rightarrow m$ , la transformación  $c \rightarrow \beta$  es una transformación martensítica, que también conlleva un cambio de volumen. Por lo tanto, podríamos aplicar las mismas consideraciones anteriores al caso que estamos estudiando. Si bien en este trabajo no se realizará un desarrollo termodinámico para explicar la estabilidad de las fases, es interesante discutir los mecanismos que podrían explicar nuestras observaciones experimentales.

En base a estas consideraciones, una explicación plausible es que, en el caso de las muestras sinterizadas a 1200°C, las tensiones debidas a la alta densidad de las pastillas son suficientes para aumentar el tamaño crítico para la retención de la fase cúbica por encima de 450-500 nm. En las muestra sinterizadas a 1300°C, en cambio, el tamaño de grano resulta superior al crítico y ya no es posible evitar la presencia de fase  $\beta$ . Por último, las muestras sinterizadas a 1100°C presentaron una densidad inferior a las muestras sinterizadas a mayor temperatura y, por ello, el efecto de las tensiones resultó menos importante e insuficiente para retener la fase cúbica, causando la presencia de fase  $\beta$ . De esta manera, el efecto combinado de tamaño de grano y tensiones nos permite explicar los resultados obtenidos en nuestras muestras de 9ScSZ y 10ScSZ.

Como veremos más adelante, la supresión de la fase  $\beta$  se confirmó en las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica, impidiendo la caída en la conductividad iónica que presentaría una muestra con alto contenido de fase  $\beta$  a temperatura ambiente.

Debemos resaltar que las altas densidades obtenidas a estas bajas temperaturas de sinterizado no son usuales y se deben a las muy buenas propiedades de sinterabilidad de los polvos de partida, la cual fue mejorada con un proceso de molienda enérgico. La sinterabilidad depende, entre otros factores, del área específica y del tamaño de cristalita, como así también de las formas de los aglomerados de cristalitas.

### 4.3.3 Supresión de la fase $\beta$ por agregado de co-dopante

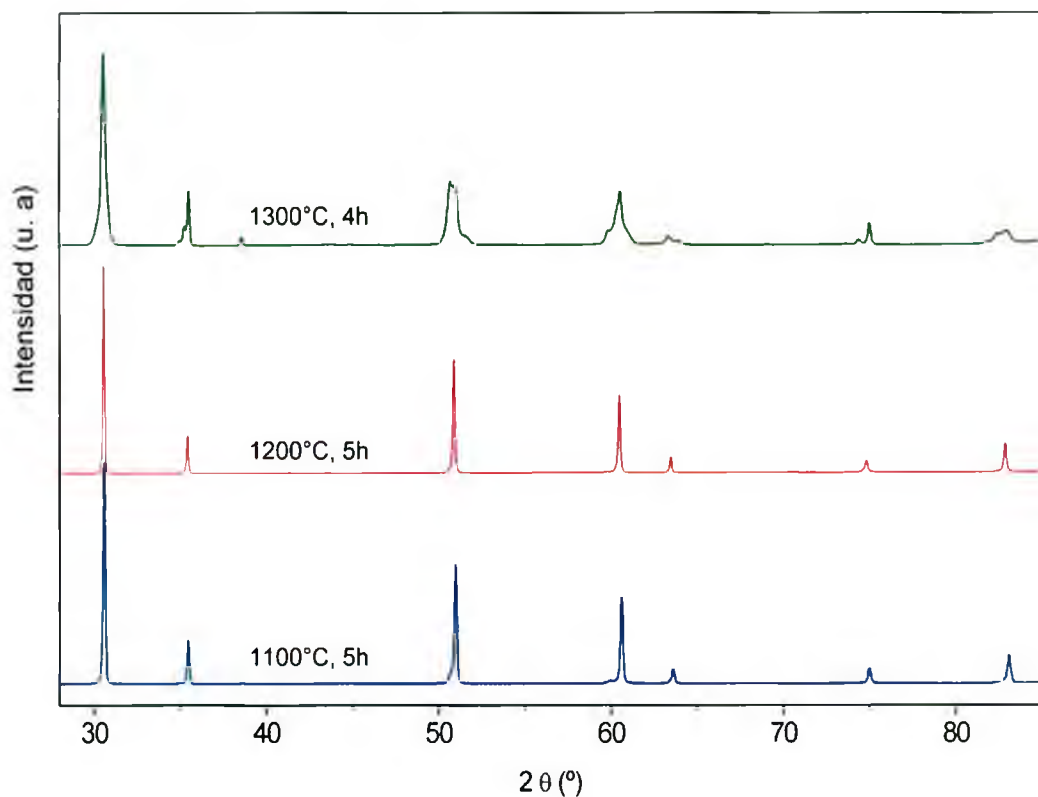
Se han publicado diversos trabajos que informan que el agregado de un co-dopante como  $\text{CeO}_2$  [20],  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [21],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [22],  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [23,24],  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [25] o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [26] inhibe la transformación  $c \rightarrow \beta$ . En particular, el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (con 8 y 9 %molar de dopante) fue estudiado por Badwal y coautores en cerámicos preparados por el método de co-precipitación y sinterizado a temperaturas superiores a  $1500^\circ\text{C}$  [23]. Politova e Irvine estudiaron cerámicos de  $\text{ZrO}_2\text{-(11-X) %molar Y}_2\text{O}_3\text{-X %molar Sc}_2\text{O}_3$  ( $x = 0$  a 11) y determinaron que, desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas, la cantidad de co-dopante óptima está entre 1 y 2 %molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [24], evitando así la fase  $\beta$ . Estos autores prepararon sus cerámicos por el método de estado sólido (mezcla de óxidos) y sinterizado a alta temperaturas durante tiempos considerablemente largos.

En nuestro caso, hemos estudiado la estabilización de las fases de alta conductividad iónica cúbica y/o tetragonal en cerámicos de  $\text{ZrO}_2\text{-9 %molar Sc}_2\text{O}_3\text{-1 %molar Y}_2\text{O}_3$  (1Y9ScSZ) sinterizados a 1100, 1200 y  $1300^\circ\text{C}$ .

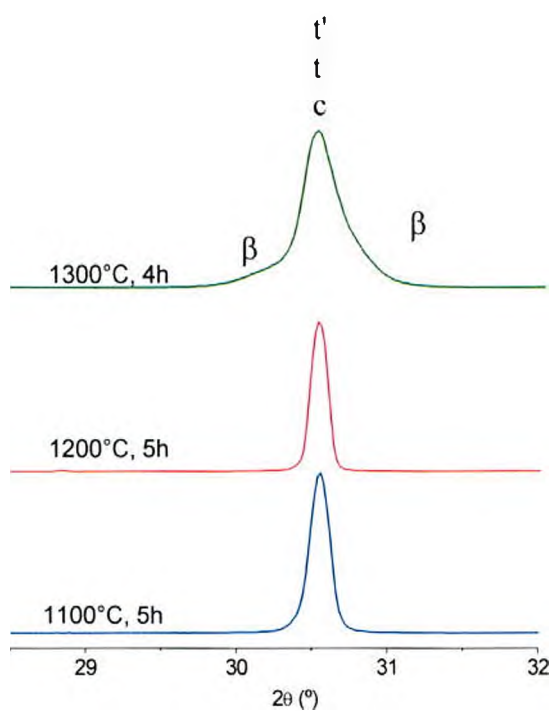
En la Figura 4.17 se presentan los diagramas de S-XPD de las muestras de 1Y9ScSZ, sinterizadas en las distintas condiciones mencionadas. Puede observarse que las muestras sinterizadas a 1100 y  $1200^\circ\text{C}$  presentan una única fase cúbica. Sin embargo, la muestra tratada a  $1300^\circ\text{C}$  presenta una mezcla de fases. Podemos distinguir una fase cúbica predominante y dos fases de estructura tetragonal de diferente cociente axial, probablemente  $t'$  y  $t$  ya que, como se mostrará a continuación, se encontraron picos similares a los observados en la muestra de 8ScSZ.

En la Figura 4.18 se presenta la región de bajo ángulo de los difractogramas de la Figura 4.17. En los cerámicos sinterizados a  $1300^\circ\text{C}$  se detectaron picos de la fase  $\beta$  de muy baja intensidad, que no se encontraron en las muestras sinterizadas a temperaturas menores. Esto sugiere que se pierde la homogeneidad en composición para esta temperatura de sinterizado.

En el trabajo de Badwal y coautores ya mencionado sobre materiales de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  (9 %molar de dopante) se encontró que estos materiales (preparados por co-precipitación y sinterizados a  $1700^\circ\text{C}$ ) presentaron mezcla de fase cúbica y tetragonal, en forma similar a lo que ocurre en las muestras sinterizadas a  $1300^\circ\text{C}$  en nuestro caso [23].

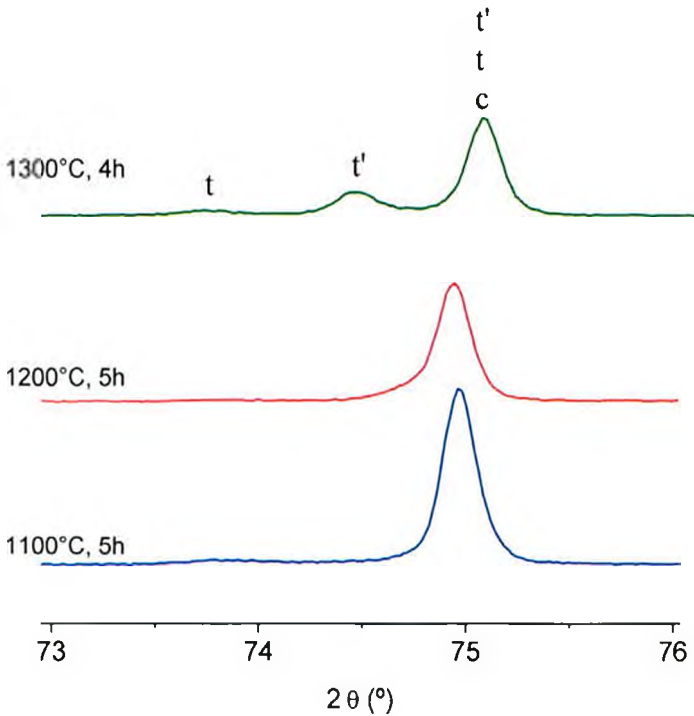


**Figura 4.17:** Diagramas de S-XPD de los cerámicos de 1Y9ScSZ sinterizados a diferentes temperaturas.



**Figura 4.18:** Región de bajo ángulo de los diagramas de S-XPD de los cerámicos de 1Y9ScSZ sinterizados a diferentes temperaturas.

La región de alto ángulo, que corresponde a los picos de Bragg  $(004)_t$ ,  $(004)_{t'}$ ,  $(400)_t$ ,  $(400)_{t'}$  y  $(400)_c$  de las fases tetragonal y cúbica, puede ser observada con mayor detalle en la Figura 4.19. En la muestra sinterizada a  $1300^{\circ}\text{C}$  se observan los cinco picos esperados para esta región, lo que permite identificar las mismas fases encontradas en los cerámicos de 8ScSZ. En las muestras sinterizadas a temperaturas inferiores no se detectaron picos importantes correspondientes a fases tetragonales.

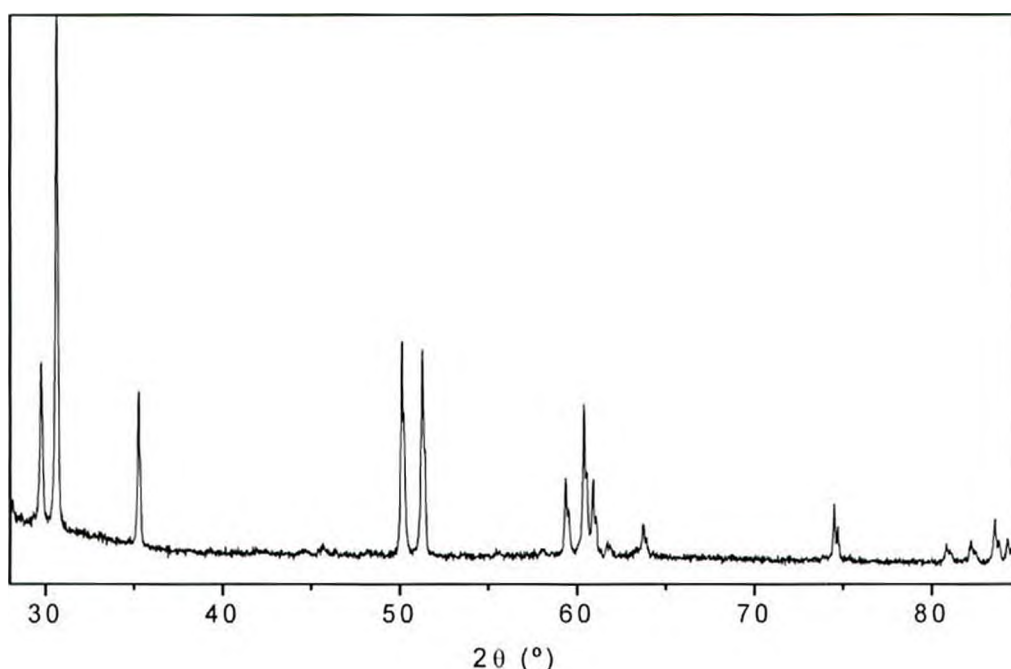


**Figura 4.19:** Región de alto ángulo de los diagramas de S-XPD de los cerámicos de 1Y9ScSZ sinterizados a diferentes temperaturas.

#### 4.3.4 Cerámicos de NT10ScSZ de fase romboédrica

Se prepararon también cerámicos de fase  $\beta$  a partir de un polvo comercial de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de Nextech Materials, que fueron sinterizados a  $1450^{\circ}\text{C}$  durante 3h, muestras que denominaremos NT10ScSZ. Esto se realizó a los fines de poder observar el deterioro en la conductividad iónica debido a la presencia de la fase  $\beta$  y analizar la transición de fases  $c \rightarrow \beta$  en mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica en función de la temperatura.

El diagrama de XPD de estos cerámicos, obtenido con el difractómetro de polvos convencional del CINSO, se muestra en la Figura 4.20. Se puede verificar que los mismos presentan únicamente la fase  $\beta$ , de acuerdo a lo que se esperaba según la especificación del laboratorio fabricante.



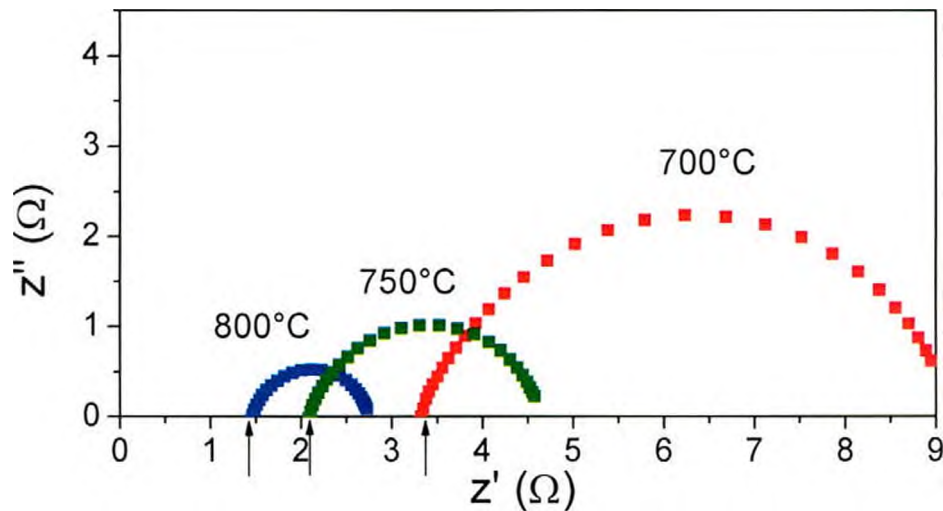
**Figura 4.20:** Diagrama de XPD (difractómetro convencional, con radiación Cu-K $\alpha$ ) de los cerámicos de NT10ScSZ sinterizados a 1450°C 3h.

## 4.4 Propiedades eléctricas de los cerámicos densos de ScSZ

En base a los estudios realizados por S-XPD, se decidió evaluar las propiedades eléctricas de los cerámicos de 10ScSZ y 1Y9ScSZ, sinterizados a 1200°C durante 5 horas. De esta manera, buscamos verificar que no existe deterioro en la conductividad de las muestras en las que suprimió la fase  $\beta$  por dos mecanismos diferentes: por efecto combinado de tamaño de grano y tensiones intergranulares y por agregado de co-dopante. Ambas presentan la misma concentración total de dopante trivalente y, por lo tanto, la misma cantidad de vacancias. También se evaluaron las propiedades eléctricas de la muestra de 8ScSZ sinterizada a 1200°C, la cual por su composición no presenta la fase  $\beta$  y tiene microestructura similar a las muestras de 10ScSZ y 1Y9ScSZ, sinterizadas en las mismas condiciones. Finalmente, la muestra NT10ScSZ (preparada a partir del polvo comercial de Nextech Materials y sinterizada a 1450°C) que presentó fase  $\beta$ , también fue analizada para tomarla como referencia de la influencia de dicha fase de baja conductividad y analizar la transición a alta temperatura.

Es importante mencionar que en esta sección analizaremos principalmente la influencia de la estructura cristalina en las propiedades eléctricas de los cerámicos, mientras que la influencia del borde de grano no será discutida en detalle. Como se verá más adelante, aunque en este capítulo se estudian materiales de mediana pureza (determinada por los reactivos de partida utilizados en la síntesis (ver la Sección 4.1), la resistencia de borde de grano no fue significativa, mientras que la presencia o ausencia de fase  $\beta$  resultó decisiva en las propiedades eléctricas.

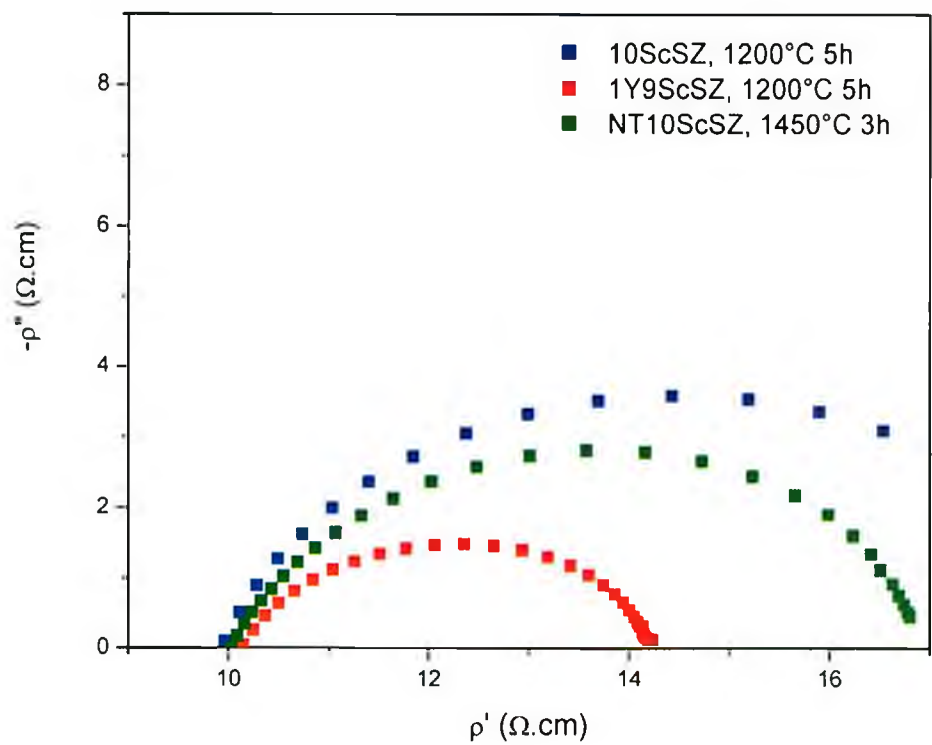
En la Figura 4.21 se muestran los diagramas de impedancia tipo Nyquist (parte imaginaria cambiada de signo vs. parte real,  $-Z''$  vs.  $Z'$ ), medidos a 700, 750 y 800°C, para una muestra de 10ScSZ sinterizada a 1200°C. El semicírculo que aparece en los mismos corresponde a procesos de electrodo. A estas temperaturas de medición, los procesos que ocurren dentro del electrolito no pueden observarse, ya que tienen tiempos característicos muy cortos, es decir frecuencias muy altas, que no pueden observarse en el rango de frecuencias de nuestro equipamiento (hasta 1 MHz). Sin embargo, podemos determinar la resistencia total del electrolito en el punto donde el semicírculo del electrodo atraviesa el eje de las abscisas en la parte de alta frecuencia del espectro, es decir el lado izquierdo del mismo, lo cual es indicado con una flecha en la Figura 4.21.



**Figura 4.21:** Diagramas de Nyquist obtenidos a 700, 750 y 800°C para un cerámico de 10ScSZ sinterizado a 1200°C. Pastilla de diámetro  $\phi = 0,62$  cm y espesor  $L = 0,45$  cm

Dicha figura muestra los valores de la impedancia, la cual depende de las dimensiones del cerámico. Para normalizar las propiedades de transporte de las muestras analizadas con respecto a sus diferentes dimensiones, se deben presentar los diagramas de Nyquist en función de la resistividad compleja, es decir:  $\rho' = Z'/A/L$  ;  $\rho'' = Z''/A/L$ , donde A es el área de la muestra y L es su espesor. En la Figura 4.22 se muestran este tipo de diagramas normalizados, medidos a 800°C, para las muestras de 10ScSZ y 1Y9ScSZ sinterizadas a 1200°C (durante 5 h) y la muestra de referencia NT10ScSZ.

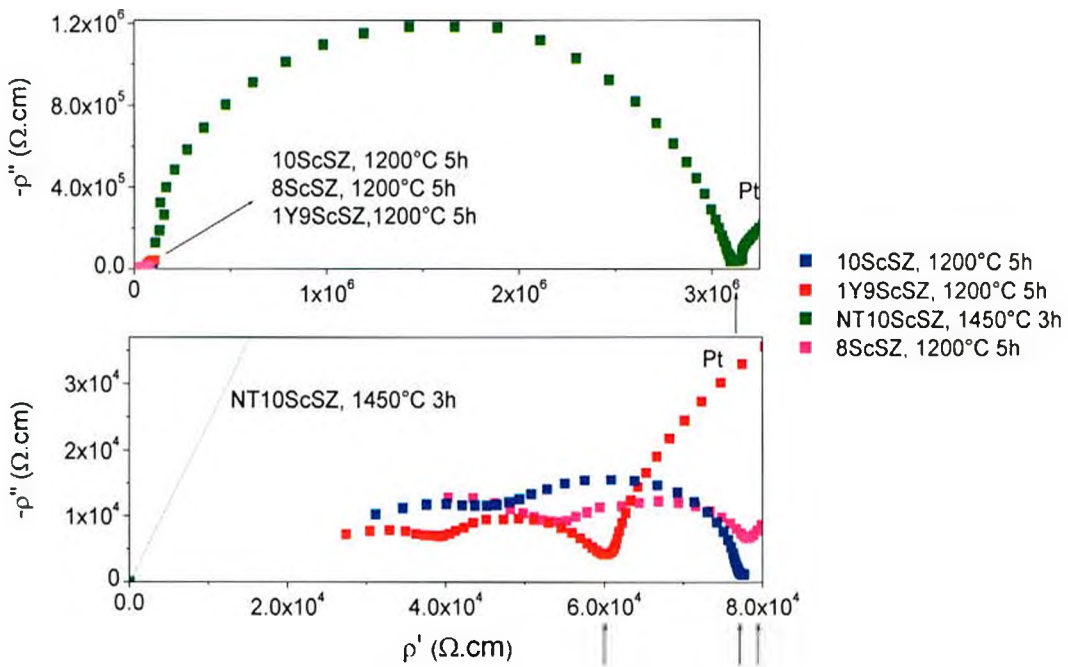
Podemos observar que a esta temperatura todas las muestras presentan valores muy cercanos de resistividad. La diferencia en el semicírculo del electrodo entre las diferentes muestras es debida a la normalización con respecto a las dimensiones de las pastillas para determinar resistividad del material, que no tiene sentido para el electrodo (cuando se estudian reacciones de electrodo, se debe normalizar la impedancia en función del área cubierta por el mismo, pero no en función de espesor).



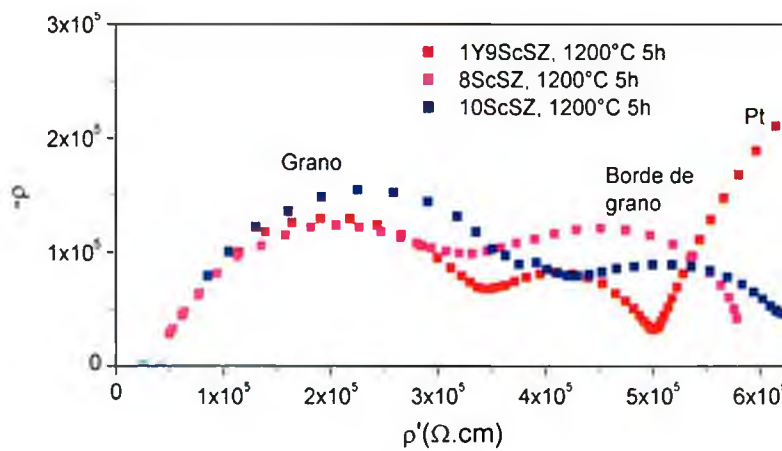
**Figura 4.22:** Diagramas de Nyquist de la resistividad compleja, medidos a 800°C, para los cerámicos de 10ScSZ y 1Y9ScSZ sinterizados a 1200°C y la muestra de referencia NT10ScSZ.

La Figura 4.23 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos a 350°C para las diferentes muestras, los cuales son graficados en dos escalas diferentes. A esta temperatura, observamos las resistividades provenientes de los procesos de conducción dentro del electrolito. Las flechas indican las resistividades totales de cada electrolito. Podemos ver que la muestra comercial, que presenta la fase  $\beta$  a esta temperatura de medición, presenta una resistividad dos órdenes de magnitud mayor que las muestras en las que se logró evitar dicha fase. En este caso, se observa un sólo semicírculo atribuible al proceso por volumen (o grano) ya que la resistividad por borde de grano es despreciable frente a la de volumen. En las muestras en que no se detectó la fase  $\beta$ , comienzan a observarse dos semicírculos: uno a altas frecuencias (izquierda) que puede ser asignado a la conducción de volumen o grano y otro a bajas frecuencias (derecha) asignado al transporte iónico de borde de grano.

Estos procesos se pudieron observar mejor en los diagramas obtenidos a 300°C, como se muestra en la Figura 4.24 para los cerámicos densos de 10ScSZ, 8ScSZ y 1Y9ScSZ sinterizados a 1200°C. Las resistividades de borde de grano son similares en las muestras de 10ScSZ y 1Y9ScSZ, mientras que la resistividad de volumen es mayor en la muestra en la que se retuvo por tamaño, lo cual probablemente se debe a la presencia de una pequeña fracción de fase  $\beta$  detectada por S-XPD (ver Sección 4.3.2). En el caso de la muestra de 8ScSZ, la resistividad de borde de grano es mayor a la de las otras muestras y la resistividad de volumen resultó mayor que la muestra de 1Y9ScSZ y menor que la de 10ScSZ.



**Figura 4.23:** Diagramas de Nyquist obtenidos para los cerámicos de 10ScSZ, 8ScSZ, 1Y9ScSZ y NT10ScSZ, sinterizados a  $1200^\circ\text{C}$ , medidos a  $350^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.24:** Diagramas de Nyquist obtenidos para los cerámicos de 10ScSZ, 8ScSZ y 1Y9ScSZ sinterizados a  $1200^\circ\text{C}$ , medidos a  $300^\circ\text{C}$ .

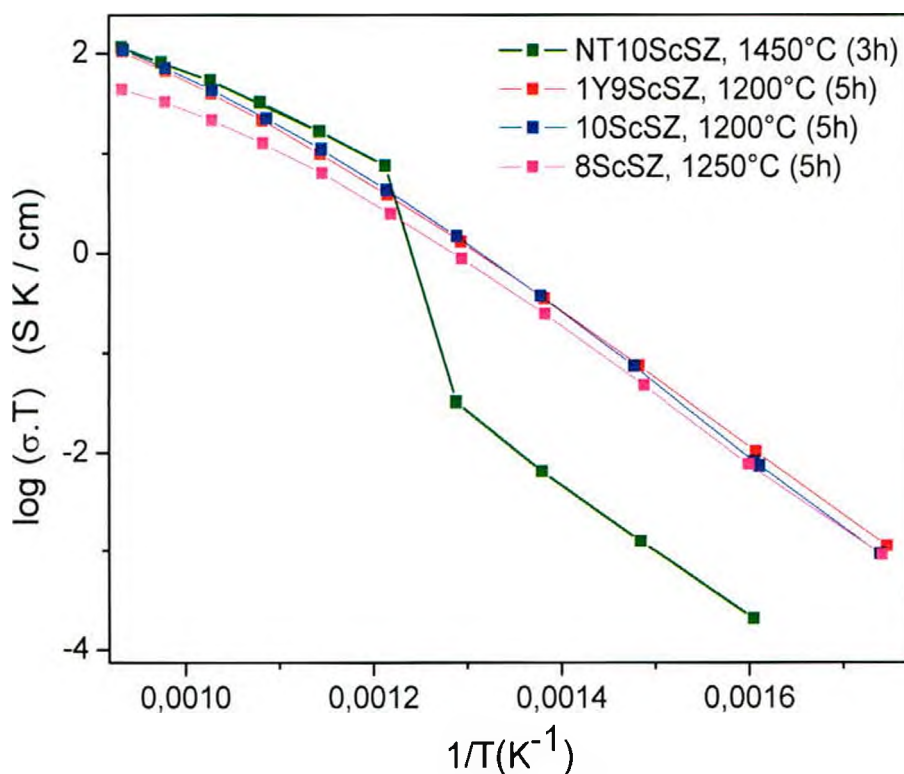
El proceso de conducción iónica es un proceso térmicamente activado y puede ser expresado por la ley de Arrhenius:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (4.1)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad ( $\sigma = 1/\rho$ ),  $A$  es una constante (no depende de la temperatura),  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $E_a$  la energía de activación y  $T$  es la temperatura expresada en grados Kelvin.

Los gráficos tipo Arrhenius de la conductividad de las muestras analizadas se presentan en la Figura 4.25. Se observa un quiebre importante en la muestra comercial sinterizada a alta temperatura (NT10ScSZ, 1450°C 3h), lo cual se debe a la transición  $c \rightarrow \beta$ . Por el contrario, las muestras de 10ScSZ y 1Y9ScSZ sinterizadas a 1200°C varían linealmente con  $1/T$ , demostrando el efecto de la estabilización de la fase cúbica en ambos casos. Entre 450 y 800°C, la conductividad es mayor en la muestra de 10ScSZ respecto de la muestra 1Y9ScSZ, ambas sinterizadas bajo las mismas condiciones, y este comportamiento se invierte a partir de 450°C, lo cual puede deberse a una muy pequeña cantidad remanente de fase  $\beta$ , como se observó en los experimentos de S-XPD. Esta transición se observa a menor temperatura, como es de esperarse de acuerdo a lo presentado en la Sección 3.4, y el detrimento en la conductividad es muy pequeño.

La muestra de 8ScSZ no presentó ningún salto en la conductividad, como se esperaba de acuerdo a los experimentos de S-XPD. Sin embargo, la conductividad de esta muestra es menor a la de las muestras de 10ScSZ y 1Y9ScSZ, en las cuales se retuvo la fase cúbica en todo el rango de temperaturas.



**Figura 4.25:** Gráficos de Arrhenius para los cerámicos de 8ScSZ, 10ScSZ, 1Y9ScSZ sinterizados a 1200°C (5h) y la muestra de referencia NT10ScSZ sinterizada a 1450°C.

Las energías de activación obtenidas a partir de las curvas de Arrhenius fueron determinadas en dos rangos de temperatura: 800-600°C y 500-300°C. Las mismas se presentan en la Tabla 4.4. Los valores observados para la muestra de referencia y la muestra de 8ScSZ están en acuerdo con los obtenidos por Badwal para estas composiciones [13], mientras que las obtenidas para las muestras de 10ScSZ y 1Y9ScSZ sinterizadas a 1200°C presentan energías de activación superiores en el rango de alta temperatura. Esta diferencia es esperable en el caso de la muestra que contiene  $Y_2O_3$ , ya que la energía de activación del sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  es superior. Los factores que afectan la energía de activación en la muestra de 10ScSZ pueden deberse a diferencias en la microestructura, pureza, etc.

**Tabla 4.4:** Energías de activación obtenidas para los cerámicos densos de 8ScSZ, 10ScSZ y 1Y9ScSZ sinterizados a 1200°C y la muestra de referencia de NT10ScSZ. Ts= temperatura de sinterizado; ts= tiempo de sinterizado.

| Muestra  | Ts, ts     | Ea, alta temperatura<br>(eV) | Ea, baja temperatura<br>(eV) |
|----------|------------|------------------------------|------------------------------|
| 10ScSZ   | 1200°C, 4h | 0,87                         | 1,17                         |
| 1Y9ScZ   | 1200°C, 4h | 1,01                         | 1,36                         |
| 8ScSZ    | 1200°C, 4h | 1,00                         | 1,44                         |
| NT10ScSZ | 1450°C, 3h | 0,83                         | 1,37                         |

Por último, en la Tabla 4.5 se presentan los valores de conductividad obtenidos a 500, 600 y 800°C. Los mismos son similares o superiores a los encontrados en la literatura. Por ejemplo, Badwal informa una conductividad de  $108.10^{-3} \text{ s.cm}^{-1}$  a 850°C en  $\text{ZrO}_2$ -10% molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , mientras que Politova informa  $58,9.10^{-3} \text{ s.cm}^{-1}$  en  $\text{ZrO}_2$ -9 % molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -2 % molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a 800°C [13,24].

**Tabla 4.5:** Conductividades a 500, 600 y 800°C para los cerámicos densos de 8ScSZ, 10ScSZ y 1Y9ScSZ sinterizados a 1200°C y la muestra de referencia de NT10ScSZ. Ts= temperatura de sinterizado ts= tiempo de sinterizado.

| Muestra  | Ts, ts     | $\sigma$ , 500°C<br>( $10^{-3}\text{s.cm}^{-1}$ ) | $\sigma$ , 600°C<br>( $10^{-3}\text{s.cm}^{-1}$ ) | $\sigma$ , 800°C<br>( $10^{-3}\text{s.cm}^{-1}$ ) |
|----------|------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 10ScSZ   | 1200°C, 5h | 1,43                                              | 10,0                                              | 96,0                                              |
| 1Y9ScZ   | 1200°C, 5h | 1,56                                              | 10,5                                              | 90,9                                              |
| 8ScSZ    | 1200°C, 5h | 1,14                                              | 7,3                                               | 41,2                                              |
| NT10ScSZ | 1450°C, 3h | 0,04                                              | 17,8                                              | 96,0                                              |

### 4.5 Resumen y discusión de los resultados

En este capítulo hemos presentado la preparación y caracterización estructural y eléctrica de cerámicos densos de  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , factibles de ser utilizados en IT-SOFCs, sinterizados a baja temperatura. Estos materiales presentaron tamaños de grano submicrométricos y altas conductividades iónicas en todo el rango de temperaturas.

Este procesado se logró gracias a las características reactivas de los polvos de partida sintetizados por el método de gelificación-combustión en combinación con un proceso de molienda enérgico.

La influencia de la microestructura, condicionada por la temperatura de sinterizado, sobre las fases presentes en estos materiales ha sido exhaustivamente estudiada mediante la técnica de S-XPD. Estos estudios nos permitieron determinar una temperatura óptima para la estabilización de los cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -9 y 10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . De esta manera, presentamos un método para la supresión de la fase  $\beta$  por el efecto conjunto del tamaño de grano y las tensiones generadas.

Estos materiales fueron comparados con materiales estabilizados por medio del agregado de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como co-dopante. Por la técnica de EIS pudimos determinar que ambos poseen altos valores de conductividad en todo el rango de temperatura. Además, estas conductividades son superiores a las observadas en materiales de menor contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , en las que, por su composición, se observó la presencia de fase tetragonal.

La importancia de la estabilización se verificó comparando con un material convencional de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , (sinterizado a alta temperatura a partir de un polvo comercial de Nextech Materials y con tamaño medio de grano de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ ). Si bien a altas temperaturas (650-750°C) los cerámicos tradicionales de esta composición presentaron las mayores conductividades, el salto en la conductividad observado a aproximadamente 600°C impone un límite a las temperaturas de operación. Además, desde el punto de vista de la aplicación en SOFCs, la supresión de la transición  $c \rightarrow \beta$  es importante no sólo por la caída en la conductividad, sino también porque la misma va acompañada de un cambio de volumen que puede afectar las propiedades mecánicas de los dispositivos.

Es también destacable el hecho de que la reducción en la temperatura de sinterizado implica una importante reducción en los costos de manufactura, por la disminución en el consumo energético, y de inversión, ya que los hornos diseñados para altas temperaturas requieren materiales especiales y, por ello, tienen un costo relativamente alto.

## 4.6 Referencias bibliográficas

- 1- A. Lashtabeg, S.J. Skinner, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 3161 (2006).
- 2- Z. Lei, Q. Zhu, *Solid State Ionics*, **176**, 2791, (2005).
- 3- D. Lee, I. Lee, Y. Jeon, R. Song, *Solid State Ionics*, **176**, 1021 (2005).
- 4- M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 2861 (1999).
- 5- J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems", John Wiley & Sons, Nueva York (1987).
- 6- E.J.L. Schouler, "Impedance Spectroscopy in Solid State Electrochemistry", *Solid State Protonic Conductors III*, La Grande Motte (1984).
- 7- H. Näfe, *Solid State Ionics*, **13**, 255 (1984).
- 8- J. Maier, *Progress in Solid State Chemistry*, **23**, 171 (1995).
- 9- J.C. Ruiz Morales, J.C. Vázquez, D. Marrero López, J. Peña Martínez, D. Pérez Coll, P. Núñez, C. Savaniu, S. Rodríguez Placeres, V.I. Dorta Martín, B. Vallesteros, "Pilas de Combustible de óxido sólido (SOFC)", Centro de la Cultura Popular Canaria, Tenerife (2008).
- 10- M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1131 (1996).
- 11- R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, V.A. Patel, *Journal of the American Ceramic Society*, **60**, 399 (1977).
- 12- M. Leoni, R.L. Jones, P. Scardi, *Surface and Coatings Technology*, **108-109**, 107 (1998).
- 13- S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, *Solid State Ionics*, **136-137**, 91 (2000).
- 14- R.C. Garvie, *Journal of Physical Chemistry*, **69**, 1238 (1965).
- 15- R. C. Garvie, R. C., *Journal of Physical Chemistry*, **82**, 218 (1978).
- 16- T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke, *Journal of the American Ceramic Society*, **57**, 97 (1974).
- 17- R.C. Garvie, M.F. Goss, *Journal of Materials Science*, **21**, 1253 (1986).
- 18- M.J. Mayo, A. Suresh, W.D. Porter, *Reviews on Advanced Materials Science*, **5**, 100 (2003).

- 19- S. Shukla, S. Seal, R. Vij, S. Bandyopadhyay, Z. Rahman, *Nano Letters*, **2**, 989 (2002).
- 20- Z. Wang, M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, *Materials Letters*, **59**, 2579 (2005).
- 21- T. Ishii, T. Iwata, Y. Tajima, A. Yamaji, *Solid State Ionics*, **57**, 153 (1992).
- 22- C.J. Li, C.X. Li, H.G. Long, Y.Z. Xing, G.J. Yang, *Solid State Ionics*, **179**, 1575 (2008).
- 23- S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, S. Rajendran, J. Drennan, *Solid State Ionics*, **109**, 167 (1998).
- 24- T. Politova, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, **168**, 153 (2004).
- 25- Z. Lei, Q. Zhu, *Materials Letters*, **61**, 1311 (2007).
- 26- M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, *Solid State Ionics*, **158**, 215 (2003).

# *Capítulo 5*

---

---

**Transporte iónico en electrolitos sólidos  
de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  de grano fino, en  
muestras de alta pureza**

---

---

En este capítulo presentaremos el análisis del transporte iónico en electrolitos de  $\text{ZrO}_2$ -6 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (6ScSZ) de grano submicrométrico en materiales de bajo contenido de impurezas. Los experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica realizados revelaron que se produce un incremento en la conductividad iónica en estos materiales de grano fino con respecto a los cerámicos microcristalinos convencionales, por lo que nos concentraremos en discutir el origen de este fenómeno. Veremos que el mismo puede ser atribuido a un aumento en la difusividad de los iones  $\text{O}^{2-}$  que se transportan por los bordes de grano y al aumento de la fracción en volumen que ocupan los bordes de grano.

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica nos permitió distinguir entre los procesos de transporte iónico de "grano" (también denominado "de volumen" o "intragranular") y de "borde de grano". A partir de los modelos que se encuentran en la literatura, hemos intentado explicar el comportamiento eléctrico de estos materiales de grano submicrométrico.

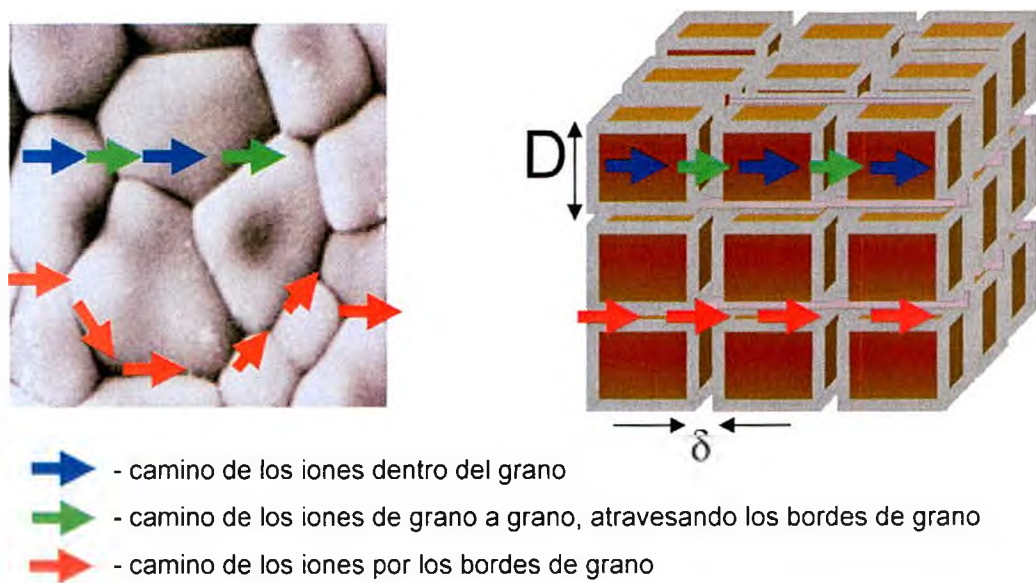
La composición elegida permitió sortear la dificultad de la aparición de fases con propiedades eléctricas pobres, como las fases de estructuras romboédrica o monoclinica. Se trató de evitar incluso la presencia de trazas de estas fases, ya que podrían afectar no sólo la conductividad de volumen sino también el transporte de borde de grano. Por otra parte, la pureza de las muestras es un elemento crítico en este estudio, ya que la presencia de impurezas puede tener una fuerte influencia en la conductividad de borde de grano, alterando los resultados y dificultando el análisis de los datos.

Los cerámicos que analizaremos en este capítulo se prepararon a partir de polvos sintetizados con reactivos de alta pureza por diferentes rutas de gelificación-combustión. Estos polvos se compactaron uniaxialmente y se sinterizaron a distintas temperaturas en forma similar al procedimiento visto en el Capítulo 4. Para no introducir impurezas, se evitó la etapa de molienda energética utilizada en el Capítulo 4, realizándose únicamente una molienda suave en mortero. Esto dificultó la posibilidad de reducir la temperatura de sinterizado. Sin embargo, se alcanzaron altas densidades a temperaturas de sinterizado moderadas ( $1350^\circ\text{C}$ ), obteniéndose así cerámicos de grano fino, los cuales fueron comparados con materiales tradicionales de granos micrométricos (sinterizados a mayores temperaturas) mediante técnicas de caracterización de estructura cristalina, microestructura, pureza y conductividad.

# 5.1 Transporte iónico en electrolitos sólidos por ion óxido policristalinos

Los materiales que estamos analizando son conductores iónicos por ión  $O^{2-}$  y el transporte de carga se realiza mediante un mecanismo de salto a través de las vacancias de oxígeno presentes en los mismos. Por otro lado, en un material policristalino, el proceso de conducción total se ve afectado por un proceso de transferencia de carga en las interfaces electrolito-electrodo, un proceso de transporte de carga a través del "grano" y un proceso de transporte de carga a través del "borde de grano".

El "modelo de capas de ladrillo" (en inglés este modelo se conoce como 'Brick layer model') ha sido propuesto por Beekmans y Heyne para explicar el transporte a lo largo de materiales cerámicos policristalinos, identificando los diferentes tipos de transporte a través del grano y del borde de grano [1-4]. La microestructura es idealizada y esquematizada considerando que el material está compuesto por granos cúbicos que están orientados en forma paralela a los electrodos que suministran el campo eléctrico. En la Figura 5.1 se muestra una representación de este modelo, donde se observa que los granos tienen dimensiones de  $D \times D \times D$  y los bordes de grano un espesor  $\delta$ .



**Figura 5.1:** Modelo de capas de ladrillo: simplificación de la microestructura del material.

Según el esquema de la Figura 5.1, se pueden definir tres caminos para la difusión de especies en un material policristalino:

- I) dentro del grano
- II) de grano a grano, atravesando los bordes de grano
- III) por los bordes de grano

En los materiales cerámicos policristalinos basados en circonia o ceria, a bajas temperaturas, los bordes de grano suelen ser altamente resistivos al movimiento de los portadores de carga de grano a grano. La posible explicación que tiene este comportamiento está vinculada a la segregación de dopante en los bordes de grano y se describirá más adelante.

Si bien es conocido el hecho de que la difusión por borde de grano puede ser más rápida que la difusión dentro del grano, el aporte a la conductividad de estas interfases es despreciada en los modelos tradicionales, debido a la pequeña fracción en volumen que ocupan los mismos [1,5-8].

Para modelar las propiedades eléctricas de materiales conductores, generalmente se recurre a circuitos equivalentes ideales. El rol de estos circuitos es proveer un modelo hipotético que permita calcular la conductividad del material.

El circuito presentado en la Figura 5.2 es conocido como "modelo en serie" (o "Ley de Bauerle") y en el mismo se desprecia la conducción por los bordes de grano [1,6,7]. En este caso:

$$\rho_T = x_b \rho_b + x_{gb} \rho_{gb} \tag{5.1}$$

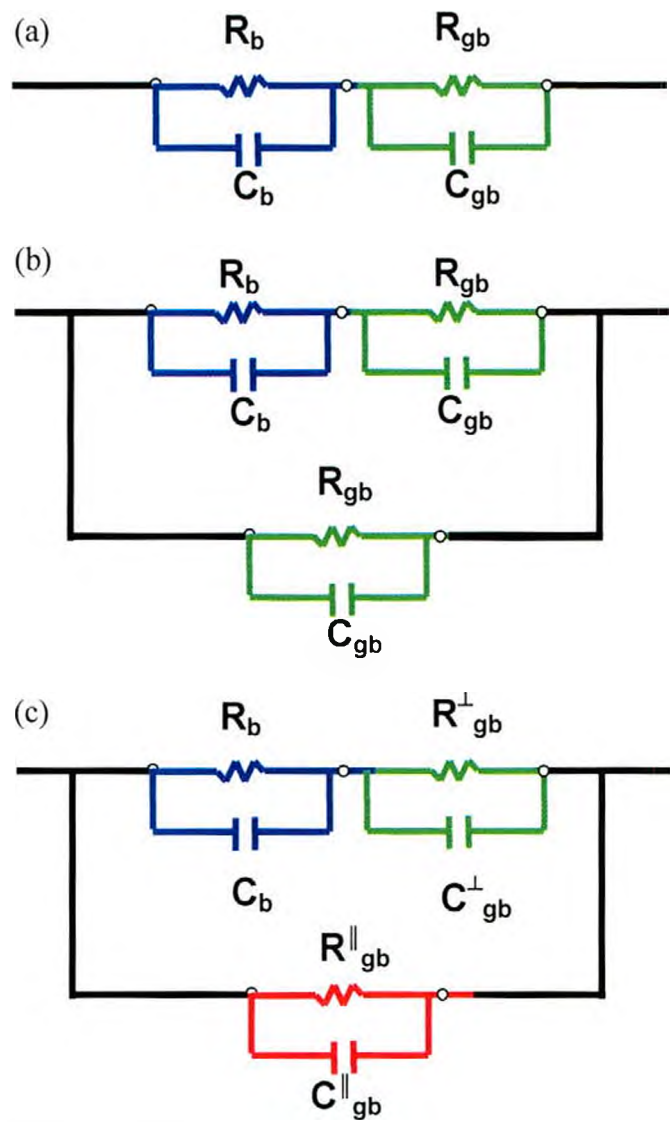
donde  $\rho_b$  y  $\rho_{gb}$  son las resistividades para el grano y el borde de grano ("bulk" y "grain boundary") y  $x_b$  y  $x_{gb}$  son las fracciones en volumen respectivas.

Näfe propuso un modelo en serie/paralelo conectando el circuito en serie con otro circuito en paralelo, considerando así los iones que se transportan en forma directa por los bordes de grano [1,8,9]. Para este caso general tenemos:

$$\psi_T = [\psi_b^{-1} + (x_{gb}/3)\psi_{gb}^{-1}]^{-1} + (2/3)x_{gb}\psi_{gb} \tag{5.2}$$

donde  $\psi_T$  es la conductividad compleja total y  $\psi_b$  y  $\psi_{gb}$  son las conductividades complejas de grano y de borde de grano.

Una forma modificada de este último circuito fue desarrollada por Maier y colaboradores para permitir una diferenciación entre la conductividad por borde de grano perpendicular (de grano a grano) y la componente paralela (por los bordes de grano) [6, 10].



**Figura 5.2:** Circuitos equivalentes propuestos en la literatura para representar el transporte iónico en un material policristalino. a) circuito en serie b) circuito serie/paralelo c) circuito serie/paralelo con diferentes propiedades eléctricas para el transporte de borde de grano paralelo y perpendicular.

Como se mencionó, en la mayoría de los conductores iónicos con los que tratamos, la conducción de carga eléctrica se ve afectada por un efecto altamente bloqueante para el transporte de la carga asociado al borde de grano [7,11]. La conductividad específica a través del borde de grano suele ser por lo menos dos órdenes de magnitud menor que la conductividad del grano. Este efecto de

obstrucción a la conducción iónica ha sido, en un principio, atribuido a la segregación de impurezas, principalmente una fase vítrea intergranular ( $\text{SiO}_2$  amorfo) [7,12]. Sin embargo, estudios realizados en muestras de alta pureza han demostrado que el borde de grano continúa siendo muy resistivo, lo que sugiere que las impurezas no son las únicas causantes del efecto bloqueante. Así, muchos autores han asignado este efecto a un proceso intrínseco al borde de grano, asociado a un fenómeno de segregación de cationes dopantes en el mismo [7].

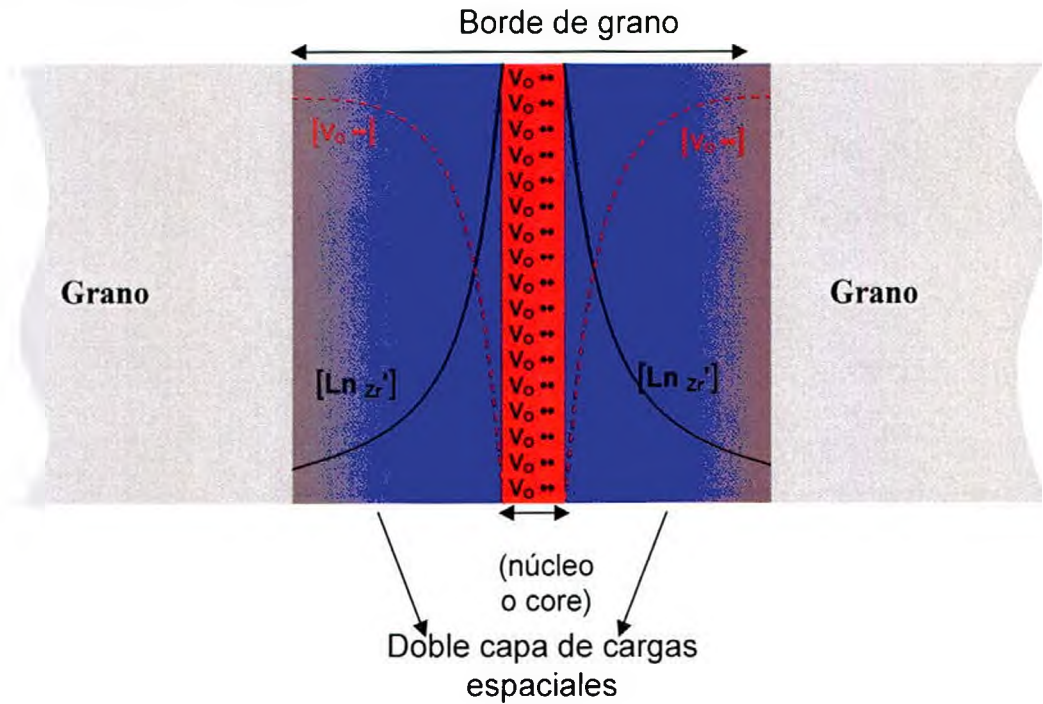
Por lo tanto, el efecto de barrera del borde de grano debe ser atribuido a dos factores: una contribución extrínseca debida a la presencia de impurezas, principalmente la fase vítrea ya mencionada (cuando hay impurezas de  $\text{SiO}_2$ ), y una componente intrínseca al borde de grano.

Para explicar el efecto bloqueante intrínseco del borde de grano, se ha propuesto el "Modelo de la Capa de Cargas Espaciales" (en inglés se denomina 'Space-charge layer model'). El mismo se basa en el análisis de las especies químicas segregadas en el borde de grano y sus alrededores, principalmente el dopante. Este modelo postula que, desde el punto de vista eléctrico, el borde de grano está formado por un "núcleo" (grain-boundary core) y dos zonas adyacentes cargadas (space-charge layer). Desde el punto de vista estructural, el espacio de cargas puede pertenecer al grano, pero desde el punto de vista eléctrico forma parte del borde de grano [8,10].

En los materiales de  $\text{CeO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  dopados con iones trivalentes, el "núcleo" del borde de grano está cargado positivamente, y los cationes trivalentes (con carga efectiva negativa) se segregan en el borde de grano, formando una capa espacial cargada negativamente alrededor del "núcleo", para mantener la electroneutralidad. El potencial positivo en el "núcleo" es producido por una acumulación de vacancias de oxígeno ( $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) en el mismo, lo cual posiblemente se debe al hecho de que los aniones  $\text{O}^{2-}$  tienen un radio iónico muy grande y se encuentran muy ajustados en el borde de grano. Desde un punto de vista energético es más favorable dejar ese espacio del borde de grano sin ocupar, dando lugar a vacancias de oxígeno, que la segregación de los aniones en el mismo, lo cual fue confirmado mediante simulaciones computacionales de bordes de grano en óxidos [7,13].

El enriquecimiento de los cationes trivalentes alrededor del “núcleo” positivo (con exceso de  $V_O^{\bullet\bullet}$ ), va disminuyendo a medida que nos alejamos del mismo (es decir a lo largo de la “capa de cargas espaciales”), mientras que la distribución de concentración de  $V_O^{\bullet\bullet}$  va aumentando. En la Figura 5.3 se muestra la representación del modelo de cargas espaciales y los perfiles de distribución de las concentraciones de portadores de carga en el “núcleo” y en la “capa de cargas espaciales”.

Existe un acuerdo general en considerar que la componente paralela de la conducción de borde de grano se debe a la difusión por el núcleo del borde de grano, mientras que el efecto de barrera, observado mediante mediciones eléctricas, es debido a la perturbación del potencial eléctrico para los iones que atraviesan el borde de grano [14].



**Figura 5.3:** Modelo de capa de cargas espaciales ('space-charge model'). Se muestra la distribución de especies cargadas a lo largo del borde de grano. En rojo: concentración de vacancias de oxígeno, en negro: variación del contenido de dopante.

La microestructura influye de manera importante en las propiedades de transporte de estos conductores iónicos. Un adecuado diseño de la misma puede proveer mejoras sustanciales en la conductividad de estos materiales. En los últimos años, el estudio del transporte iónico en electrolitos nanoestructurados o de grano fino ha cobrado particular interés. Si bien, diversos autores han publicado un incremento de la conductividad iónica, principalmente debido a la

contribución de la conductividad por borde de grano paralela al flujo de iones, existen aún resultados contradictorios y la discusión sobre este tema continúa abierta [15,16].

Como ejemplos pueden citarse los trabajos realizados en películas delgadas nanoestructuradas de GDC e YSZ por Kosacki y colaboradores, donde se observó un aumento de uno o dos ordenes de magnitud con respecto a materiales convencionales sinterizados a temperaturas elevadas [17,18]. Un fenómeno similar fue observado por miembros de nuestro grupo de investigación en nanocerámicos basados en  $\text{CeO}_2$  preparados por un proceso de sinterizado rápido a baja temperatura [8,19]. Monty y colaboradores también observaron el mismo efecto en materiales de  $\text{ZrO}_2$ -4 %molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [14]. En cambio, otros autores no observaron este mismo comportamiento [20, 21].

## **5.2 Metodología experimental y técnicas de caracterización**

### **5.2.1 Preparación de electrolitos densos de grano fino y alta pureza de 6ScSZ**

Los cerámicos densos de grano submicrométrico de 6ScSZ se prepararon por compactación uniaxial y sinterizado a temperaturas moderadas a partir de polvos de alta pureza sintetizados por diferentes rutas de gelificación-combustión. Como ya se mencionó, dada la importancia de la pureza en esta investigación, se decidió evitar la etapa de molienda energética utilizada en el Capítulo 4, a pesar de que dicha molienda permitiría reducir los tamaños de los aglomerados, mejorando la sinterabilidad del polvo precursor. Teniendo en cuenta esta dificultad, no se utilizaron temperaturas de sinterizado demasiado bajas y se decidió explorar varias rutas de síntesis por gelificación-combustión, a fin de evaluar si alguna de ellas permitía alcanzar una mayor sinterabilidad.

Para la síntesis por el método de gelificación-combustión, se utilizó el procedimiento descrito en la Sección 3.1. Se evaluaron tres rutas con diferentes aminoácidos como combustible orgánico: lisina, glicina y alanina. Los reactivos de alta pureza utilizados fueron:  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  ( $X \approx 2$ ) (Alpha Aesar; 99,995%; Si < 1 ppm) y  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Stanford Materials; 99,99%; Si:12 ppm).

El procedimiento de preparación de los cerámicos se esquematiza en la Figura 5.4. El mismo es similar al presentado en el Capítulo 4, pero la molienda energética se reemplazó por una molienda suave en mortero. Se evaluaron distintas condiciones de compactación y sinterizado de los cerámicos:

- i) prensado a 300 Mpa y sinterizado a 1350°C durante 2 h,
- ii) prensado a 600 MPa y sinterizado a 1350°C durante 2 h,
- iii) prensado a 300 MPa y sinterizado a 1600°C durante 4h.



**Figura 5.4:** Esquema de preparación de las pastillas cerámicas.

### 5.2.2 Difracción de rayos X de polvos convencional (XPD)

Las fases cristalinas presentes en los polvos obtenidos a partir de las diferentes rutas de síntesis y en las pastillas sinterizadas de 6ScSZ se identificaron por XPD convencional con un difractómetro Philips PW 3710 del CINSO, operado con radiación Cu-K $\alpha$  y monocromador de grafito. El tamaño medio de cristalita de los polvos se determinó mediante la ecuación de Scherrer. Ver detalles en la Sección 4.1.5.

### 5.2.3 Área específica BET

Las áreas específicas BET de los polvos obtenidos se determinaron con un equipo Quantachrome Autosorb-1MP del CINSO (ver Sección 4.1.3).

### 5.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los polvos sintetizados y la microestructura de los cerámicos densos se observaron por SEM empleando un microscopio Philips 515 y un microscopio de emisión de campo FE-SEM DSM 982 Gemini (ver Sección 4.1.2).

### 5.2.5 Densidad

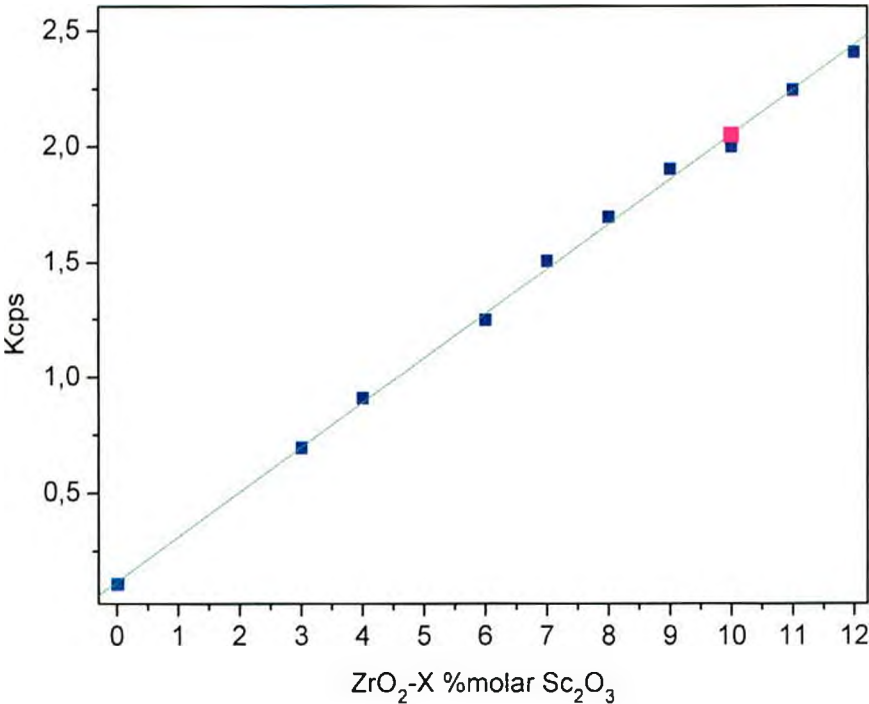
La densidad de las pastillas cerámicas se determinó siguiendo el procedimiento indicado en la Sección 4.1.4. La densidad relativa se calculó con respecto a la densidad teórica obtenida a partir de la información cristalográfica. La densidad teórica se calculó en 5,77 g.cm<sup>-3</sup>, considerando densidades teóricas para las fases tetragonal y cúbica de 5,89 y 6,65 g.cm<sup>-3</sup>, respectivamente (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, fichas # 86700 y 86707, informadas por Fujimori *et al.* [22]).

### 5.2.6 Fluorescencia de rayos X (XRF)

Se realizaron experimentos de fluorescencia de rayos X (XRF) en muestras de polvos y en pastillas sinterizadas para determinar el contenido de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las mismas.

Se utilizó un espectrómetro de rayos X PW4110 Venus 200 MiniLab, equipado con un tubo de rayos X con blanco de Cr y un analizador de LiF(200), el cual pertenece al Departamento de Química Analítica del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Estos estudios se realizaron en cooperación con Graciela Custo.

Se realizó una curva de calibración a partir de patrones preparados por gelificación-combustión (ver Sección 3.1), la cual fue avalada con un polvo comercial de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de alta pureza (Nextech Materials) con análisis certificado realizado por la técnica de ICP-MS. La curva de calibración obtenida se muestra en la Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Curva de calibración de XRF para  $\text{ZrO}_2$ -X %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , a partir de soluciones sólidas de  $\text{ZrO}_2$ -X %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sintetizadas por gelificación-combustión (azul), avalada por polvo comercial certificado de  $\text{ZrO}_2$ -10% molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de alta pureza (magenta).

Las muestras en polvo fueron compactadas en una prensa uniaxial y la pastillas cerámicas fueron analizadas tal cual se obtenían del sinterizado. Se utilizó una máscara de 8 mm de diámetro.

### **5.2.7 Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)**

El contenido de Si de los polvos, después de ser calcinados y antes de ser molidos (ver esquema de preparación de los cerámicos, Figura 5.4) se analizó mediante espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (en inglés 'Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry', ICP-OES).

Se utilizó un espectrómetro Optima 2000 DV de Perkin Elmer, dependiente del Departamento de Química Aplicada de CITEFA. Los ensayos fueron realizados por Marcelo Molina y Néstor Calviño.

Para estos análisis las muestras fueron disueltas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 5:3$ ) en un digestor de microondas. La disolución de los cerámicos sinterizados no fue posible, al menos mediante el mismo procedimiento utilizado para la disolución de los polvos, razón por la cual esta técnica no se empleó para analizar el contenido de Si de los polvos.

### **5.2.8 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)**

La conductividad iónica de los cerámicos se determinó mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), que ha sido ampliamente aplicada para la caracterización de electrolitos sólidos cerámicos basados en  $\text{ZrO}_2$  o en  $\text{CeO}_2$  [1,9,10,23]. La importancia de esta técnica reside en que, para electrolitos policristalinos, la misma permite separar las contribuciones debidas al grano, al borde de grano y a las interfaces con los electrodos, observándose semicírculos en los diagramas de Nyquist con frecuencias características. La posibilidad de separar todos estos fenómenos por sus distintos tiempos característicos nos permite investigar los distintos mecanismos de transporte que ocurren en los materiales.

Las mediciones se llevaron a cabo a temperaturas entre 200 y 600°C, en aire, utilizando un analizador de respuesta en frecuencia Solartron 1255 y un potencióstato 273A EG&G Princeton Applied Research. El rango de frecuencias fue de 0.1 a  $10^5$  Hz.

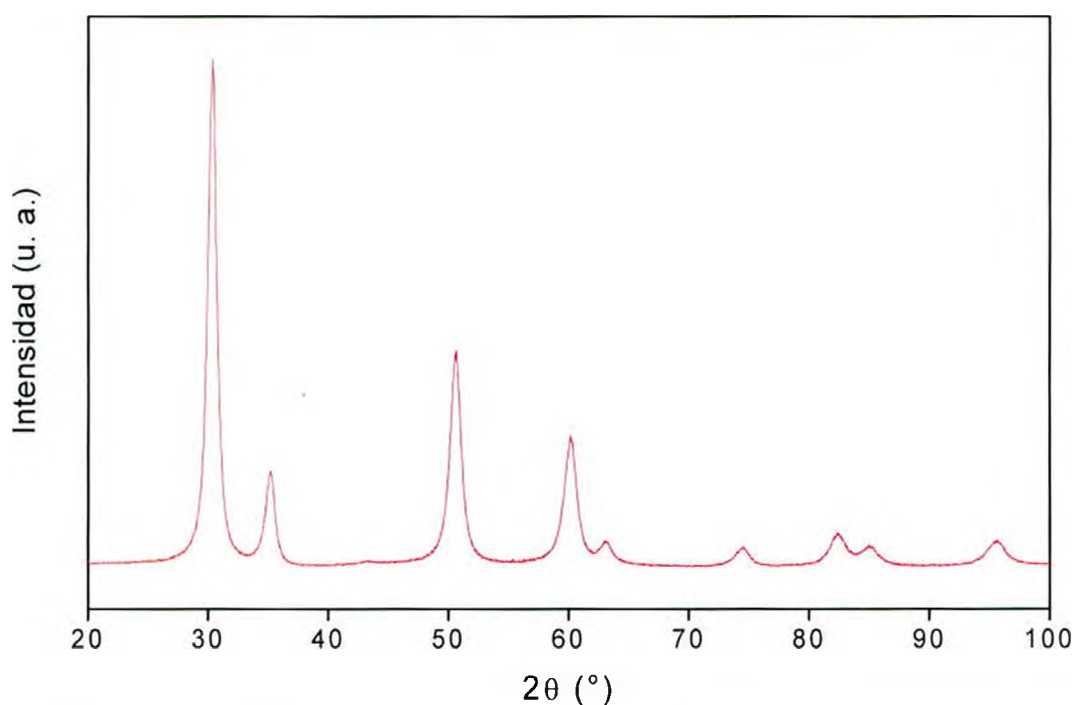
Para estas mediciones se utilizaron electrodos y conectores de Ag. El empleo de Ag es adecuado para estudios a temperaturas intermedias, mientras que a mayores temperaturas es necesario utilizar electrodos y conectores de Pt, como se realizó en el Capítulo 4. Los electrodos de Ag se depositaron sobre ambas caras de la pastilla en una superficie equivalente utilizando una pintura comercial de Ag y posteriormente se efectuó un tratamiento térmico a 700°C durante 1 hora para su fijado. La celda de medición utilizada fue similar a la mostrada en el Capítulo 4, Sección 4.1.6.

### **5.3 Estructura cristalina y morfología de los polvos nanocristalinos sintetizados**

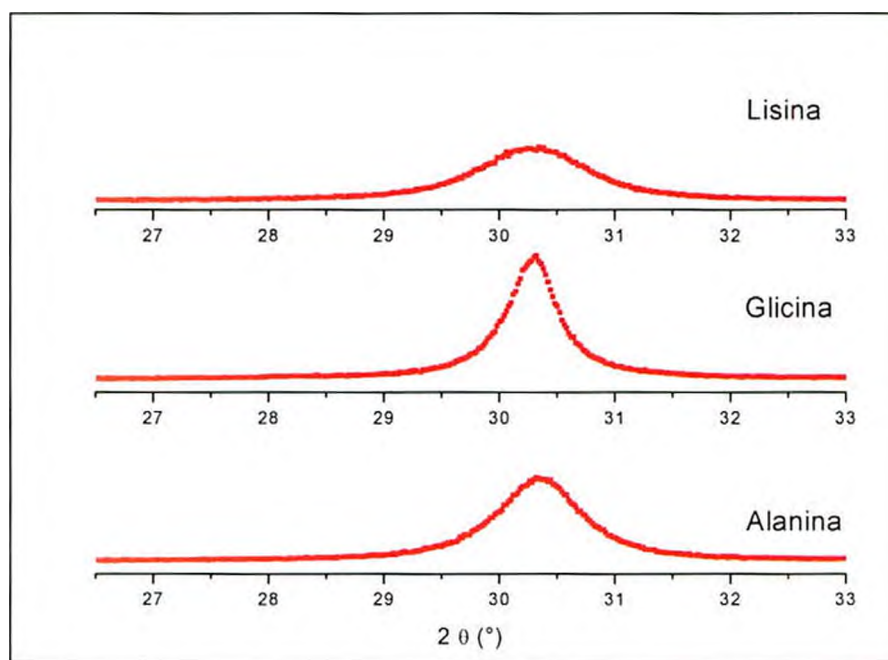
La Figura 5.6 muestra un difractograma típico obtenido para polvos nanocristalinos de  $\text{ZrO}_2$ -6 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , en este caso para el polvo sintetizado por la ruta de gelificación-combustión usando lisina como combustible. Los patrones de los polvos obtenidos a partir de las diferentes rutas de síntesis estudiadas presentaron características similares, pero con diferencias en el ancho de los picos. En la Figura 5.7 se observa la región correspondiente al pico de Bragg  $(111)_t$  (correspondiente a la fase tetragonal) de los difractogramas pertenecientes a las muestras obtenidas con los distintos combustibles analizados: lisina, glicina y alanina.

En los tres casos se observó la retención de la forma  $t'$  de la fase tetragonal, en acuerdo con los estudios previos realizados en polvos nanoestructurados mediante técnicas de radiación sincrotrón y espectroscopía Raman (ver Sección 3.1).

Todos los polvos presentan picos bien definidos y no hay indicios de inhomogeneidades, ni presencia de fases monoclinica o romboédrica, como se deduce de la ausencia de los picos más intensos de estas fases, que deberían detectarse a la izquierda o a la derecha del pico  $(111)_t$ .



**Figura 5.6:** Difractograma típico de los polvos nanocristalinos de  $\text{ZrO}_2$ -6 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (sintetizados por la ruta de nitrato-lisina).



**Figura 5.7:** Difractogramas en la región de  $2\theta$  correspondiente al pico de Bragg (111)<sub>t</sub> para los polvos obtenidos por las diferentes rutas analizadas.

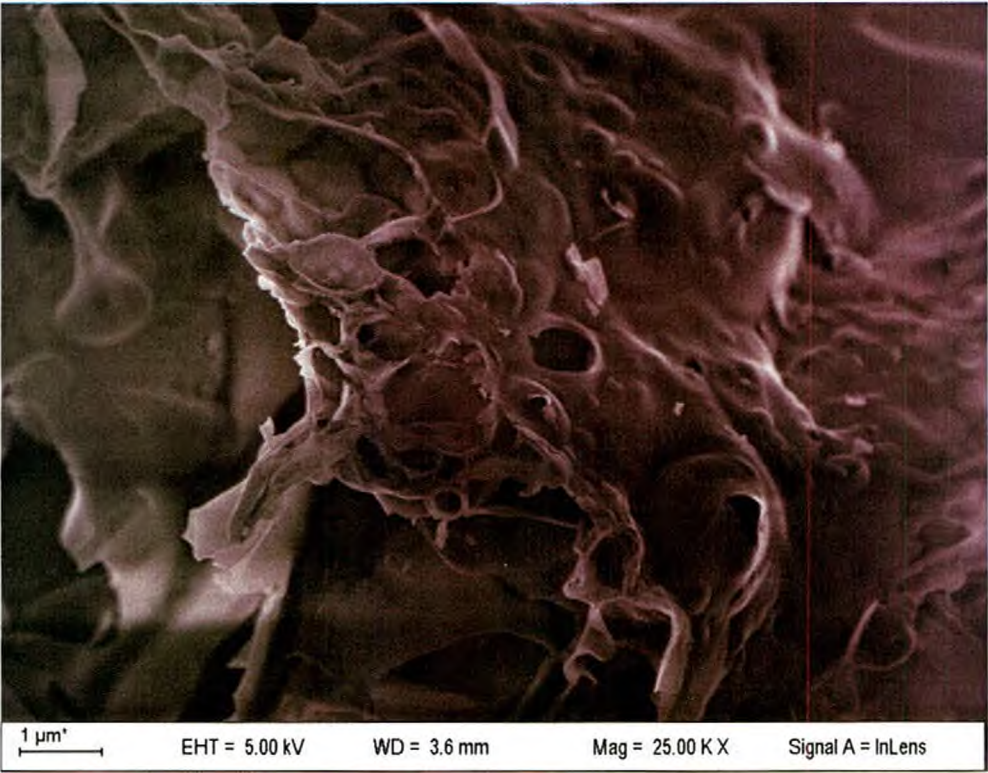
Los tamaños de cristalita medios, determinados a partir de la ecuación de Scherrer, y las respectivas áreas específicas BET obtenidas para todos los polvos se muestran en la Tabla 5.1. El polvo sintetizado por la ruta de la glicina presentó la mayor área específica y el mayor tamaño medio de cristalita. Esto indica un

bajo grado de aglomeración. Por otra parte, la ruta de la lisina permitió obtener el menor tamaño de cristalita y su área específica, si bien es menor a la de la ruta de la glicina, resultó aceptable.

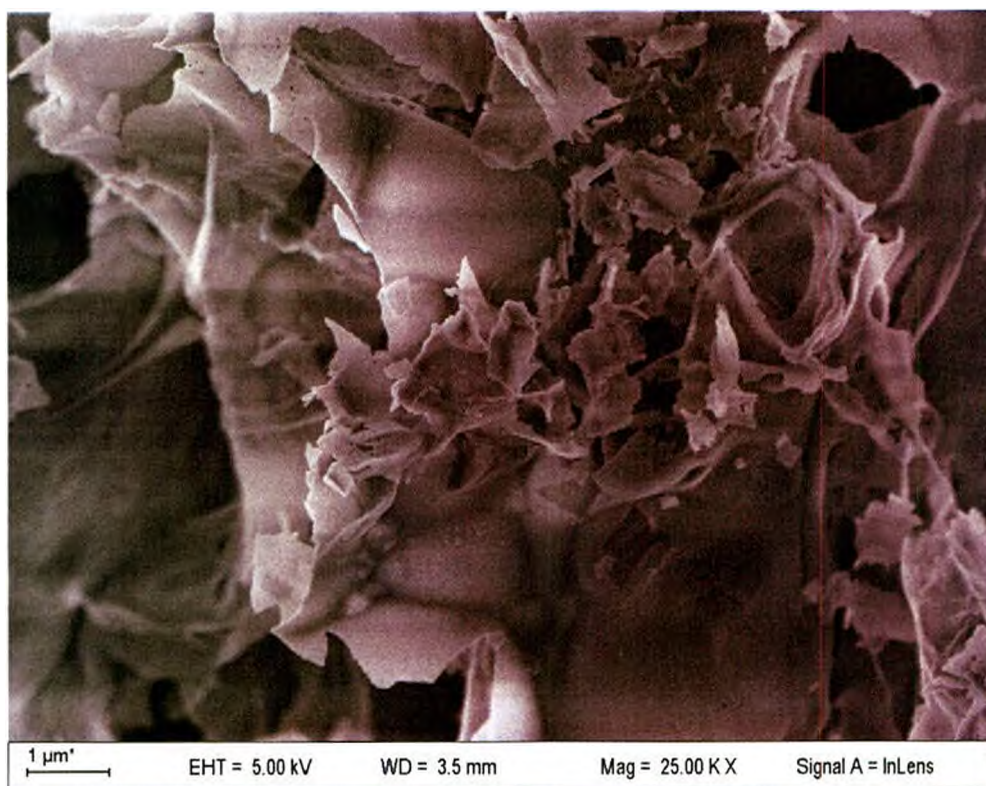
**Tabla 5.1:** Tamaño medio de cristalita (D) y área específica BET (A) de los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -6 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sintetizados por gelificación-combustión utilizando distintos combustibles orgánicos.

| Combustible | D (nm)  | A ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|-------------|---------|-----------------------------|
| Alanina     | 10,0(6) | 8,5(2)                      |
| Glicina     | 16(1)   | 11,9(2)                     |
| Lisina      | 8,0(4)  | 10,0(2)                     |

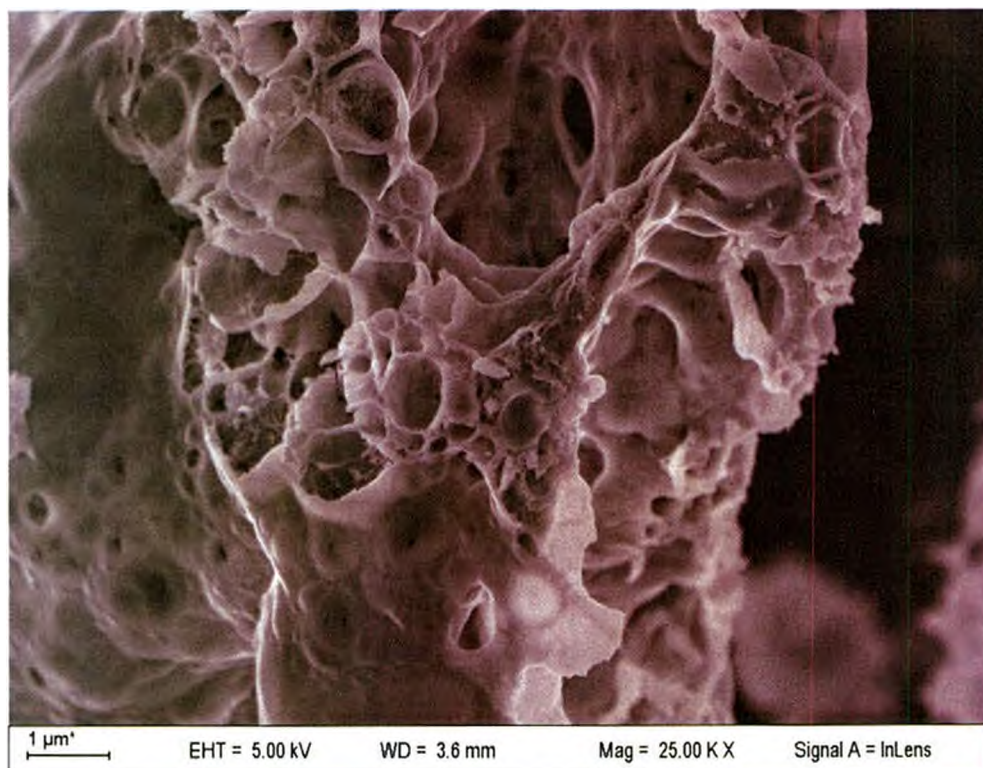
La morfología de los polvos preparados a partir de las rutas de combustión con alanina, lisina y glicina puede ser observada en las micrografías SEM de las Figuras 5.8, 5.9 y 5.10, respectivamente.



**Figura 5.8:** Micrografía SEM del polvo nanoestructurado de  $\text{ZrO}_2$ -6 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sintetizado por la ruta de gelificación-combustión nitrato-alanina.



**Figura 5.9:** Micrografía SEM del polvo nanoestructurado de  $\text{ZrO}_2$ -6 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sintetizado por la ruta de gelificación-combustión nitrato-lisina.



**Figura 5.10:** Micrografía SEM del polvo nanoestructurado de  $\text{ZrO}_2$ -6 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sintetizado por la ruta de gelificación-combustión nitrato-glicina.

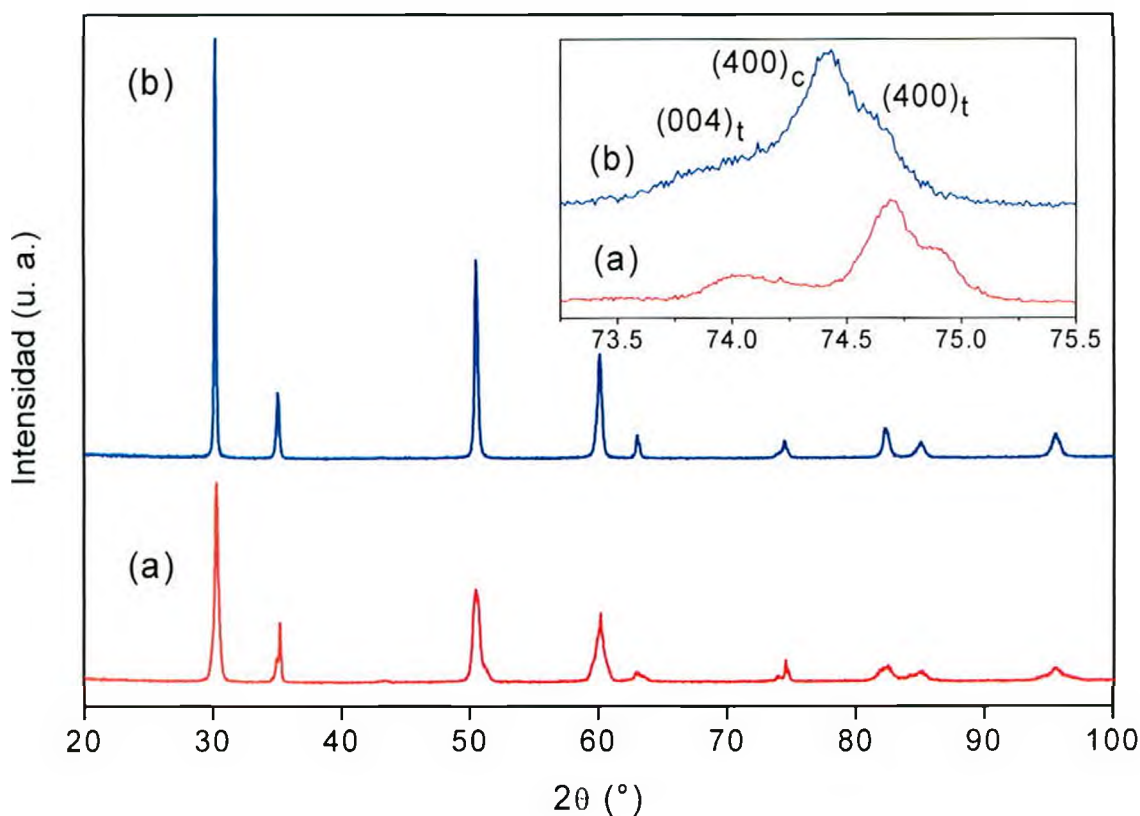
En las mismas se puede observar que los tres polvos presentan estructuras "esponjosas" con paredes finas y se observa que las muestras sintetizadas por las rutas de la glicina y lisina presentan mayor porosidad.

## **5.4 Propiedades estructurales y microestructurales de los cerámicos sinterizados**

En la Figura 5.11 se exponen difractogramas típicos obtenidos para cerámicos sinterizados a 1350 y 1600°C, respectivamente. Los datos corresponden a muestras preparadas a partir de polvos sintetizados por la ruta nitrato-alanina, compactados a 300 MPa en ambos casos. Las mismas características se repitieron en los cerámicos preparados a partir de las otras rutas de síntesis. Los patrones de las muestras preparadas bajo diferentes presiones de compactación (300 y 600MPa) y sinterizadas a 1350°C no presentaron diferencias apreciables.

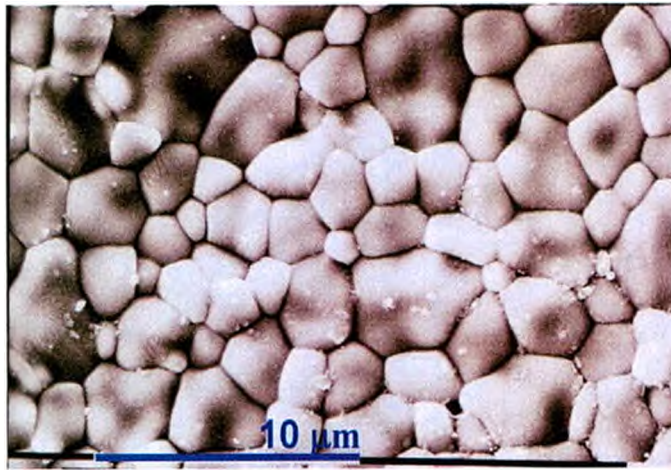
Se puede observar que los difractogramas de la Figura 5.11 indican la presencia de una mezcla de fases con estructuras tetragonal y cúbica. En esta figura se muestra la región correspondiente a los picos de Bragg  $(004)_t$   $(400)_t$  de la fase tetragonal y  $(400)_c$  de la fase cúbica, medida con largos tiempos de conteo por paso. De acuerdo con lo informado en la literatura, otros autores han encontrado resultados similares [24,25]. A partir de refinamientos mediante el método de Rietveld se determinó que el contenido de fases tetragonal y cúbica es aproximadamente 50:50 %peso.

Todos los cerámicos estudiados presentaron la misma mezcla de fases, y no se detectaron picos de fases romboédrica ni monoclinica. Éste es un punto muy importante, ya que estas fases presentan propiedades eléctricas muy pobres y pueden afectar fuertemente el transporte iónico en el cerámico, inclusive cuando estén presentes en pequeñas concentraciones. Al mismo tiempo, el hecho de que los cerámicos posean la misma mezcla de fases nos permite analizar la influencia de la microestructura sobre las propiedades de transporte iónico en forma independiente de la estructura cristalina.

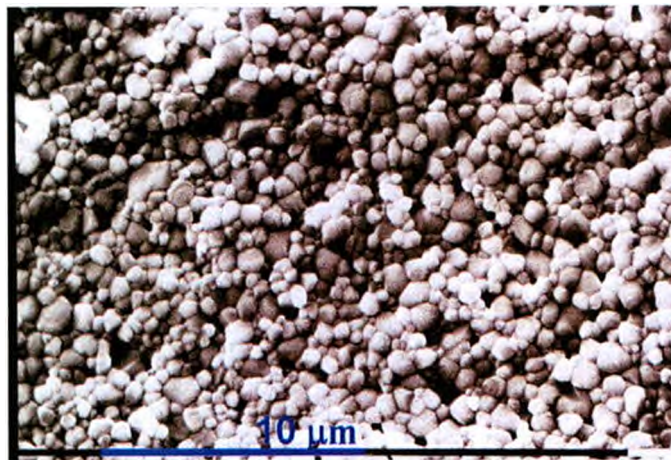


**Figura 5.11:** Difractogramas de los cerámicos de 6ScSZ preparados a partir de los polvos sintetizados por la ruta nitrato-alanina, compactados a 300 MPa y sinterizados a 1350°C (a) y 1600°C (b). Interior: picos de Bragg  $(004)_t$ ,  $(400)_t$  y  $(400)_c$ , medidos con altos tiempos de conteo por paso.

En las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se presentan las micrografías SEM de cerámicos de 6ScSZ preparados a partir de polvos sintetizados por gelificación-combustión por las rutas de la alanina, lisina y glicina, respectivamente, los cuales fueron compactados y sinterizados a las diferentes condiciones estudiadas. Estas micrografías se tomaron con igual magnificación. Puede observarse que las muestras sinterizadas a 1350°C presentaron granos muy finos, de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  y se observa claramente una mayor porosidad en aquéllas que fueron compactadas a 300 MPa, en comparación con las que se compactaron a 600 MPa. Debemos mencionar que 1350°C es una temperatura de sinterizado relativamente baja y es de esperar cierta porosidad (particularmente si se tiene en cuenta que, como ya se explicó, no se realizó la etapa de molienda energética).



$P_c = 300 \text{ MPa}$   
 $T_s = 1600^\circ\text{C}$

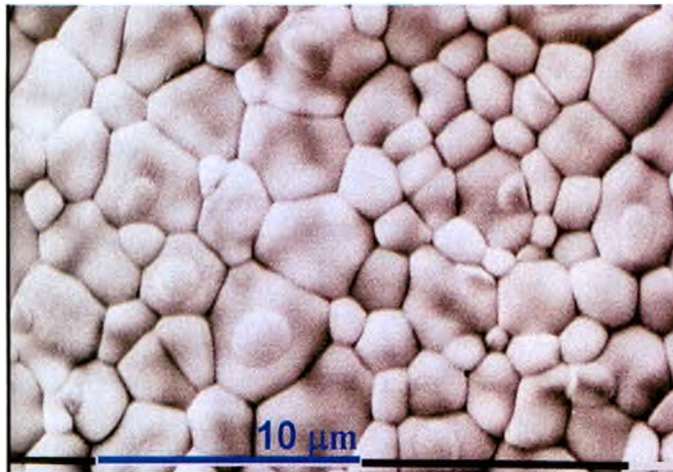


$P_c = 300 \text{ MPa}$   
 $T_s = 1350^\circ\text{C}$

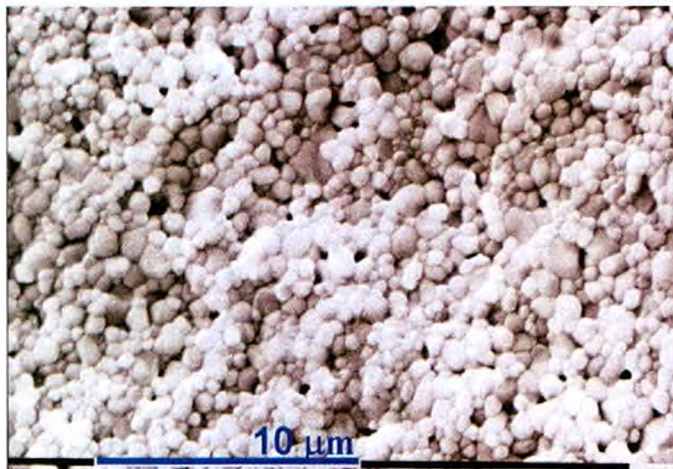


$P_c = 600 \text{ MPa}$   
 $T_s = 1350^\circ\text{C}$

**Figura 5.12:** Micrografía SEM de cerámicos preparados a partir de la ruta nitrato-alanina.  $P_c$ : Presión de compactación.  $T_s$ : Temperatura de sinterizado.



Pc = 300 MPa  
Ts = 1600°C

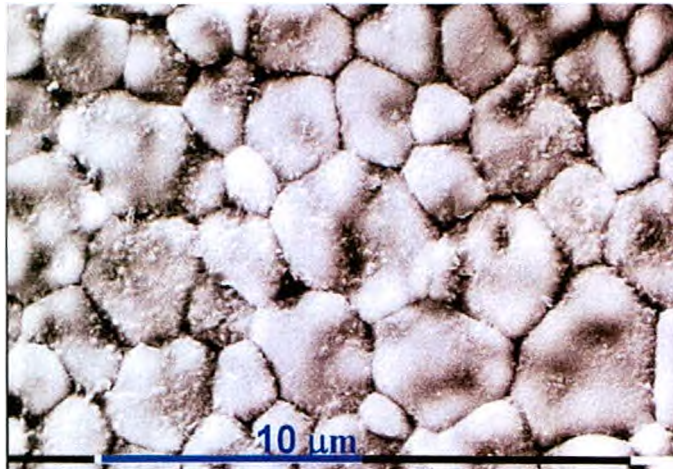


Pc = 300 MPa  
Ts = 1350°C



Pc = 600 MPa  
Ts = 1350°C

**Figura 5.13:** Micrografía SEM de cerámicos preparados a partir de la ruta nitrato-lisina. Pc: Presión de compactación. Ts: Temperatura de sinterizado.



$P_c = 300 \text{ MPa}$   
 $T_s = 1600^\circ\text{C}$



$P_c = 300 \text{ MPa}$   
 $T_s = 1350^\circ\text{C}$



$P_c = 600 \text{ MPa}$   
 $T_s = 1350^\circ\text{C}$

**Figura 5.14:** Micrografía SEM de cerámicos preparados a partir de la ruta nitrato-glicina.  $P_c$ : Presión de compactación.  $T_s$ : Temperatura de sinterizado.

Los cerámicos sinterizados a 1600°C presentan pocos poros y granos apreciablemente más grandes, con dos tamaños típicos: los granos más pequeños están en el rango de 1 a 1,5  $\mu\text{m}$  y pueden asociarse a la fase tetragonal, mientras que los de tamaño mayor están entre 3-5  $\mu\text{m}$  y corresponden a la fase cúbica [26].

Comparando las tres rutas de síntesis, se observa que en los tres casos los tamaños de grano y las características generales son similares. No obstante, el cerámico preparado a partir de la ruta de la lisina sinterizado a la menor temperatura estudiada (1350°C) presenta menor porosidad comparativamente, observándose un contacto íntimo entre los granos en prácticamente todo el volumen (ver Figura 5.13). Esta diferencia es muy pequeña en comparación con los otros cerámicos pero puede indicar que esta ruta produce polvos con una mejor sinterabilidad respecto a las otras.

En la Tabla 5.2 se presentan las densidades relativas y los tamaños de grano promedio, determinados a partir de las micrografías SEM, de las muestras preparadas a partir de diferentes condiciones de presión de compactación y temperatura de sinterizado. Puede observarse que en todos los casos se obtuvieron altas densidades relativas, en el rango de 94-97%, siendo levemente menores las densidades de las pastillas sinterizadas a 1350°C que a 1600°C.

**Tabla 5.2:** Densidad relativa ( $\rho$ ) y tamaño medio de grano ( $D$ ) para todos los cerámicos de ScSZ estudiados en este capítulo. Pc: Presión de compactación; Ts: Temperatura de sinterizado.

| Muestra     |          |                           | $\rho$ (%) | $D$ ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|----------|---------------------------|------------|-----------------------|
| Combustible | Pc (MPa) | Ts ( $^{\circ}\text{C}$ ) |            |                       |
| Alanina     | 300      | 1350                      | 94(1)      | 0,56(3)               |
| Glicina     | 300      | 1350                      | 94(1)      | 0,52(3)               |
| Lisina      | 300      | 1350                      | 95(1)      | 0,45(2)               |
| Alanina     | 600      | 1350                      | 95(1)      | 0,59(3)               |
| Glicina     | 600      | 1350                      | 95(1)      | 0,55(3)               |
| Lisina      | 600      | 1350                      | 96(1)      | 0,50(2)               |
| Alanina     | 300      | 1600                      | 96(1)      | 2,3(1)                |
| Glicina     | 300      | 1600                      | 96(1)      | 3,3(2)                |
| Lisina      | 300      | 1600                      | 97(1)      | 2,2(1)                |

## 5.5 Composición y pureza de las muestras

El contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  fue determinado por XRF tanto en los polvos nanoestructurados como en los cerámicos obtenidos por sinterizado, resultó en  $(6,5 \pm 0,6)$  %molar, en todos los casos. En el texto siguiente se seguirá refiriendo a la composición nominal de  $\text{ZrO}_2$ -6 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  para otorgar mayor claridad a la lectura del trabajo.

El contenido de Si, determinado por XRF, resultó inferior al límite de detección del equipo, tanto en polvos sintetizados por las diferentes rutas de combustión como en los cerámicos sinterizados. Además, es importante destacar que no se detectó la presencia de otras impurezas por esta técnica.

De acuerdo a los análisis realizados por la técnica de ICP-OES, el contenido de Si presente en los polvos fue de  $(130 \pm 10)$  ppm. La fuente de esta pequeña cantidad de Si puede deberse, posiblemente, a la incorporación de Si durante la combustión, ya que la misma se llevó a cabo en un vaso de vidrio Pyrex.

Por otra parte, no se encontró indicios de fase vítrea en las observaciones por SEM de los cerámicos de 6ScSZ. Esta fase se suele detectar cuando están presentes impurezas de Si (las mismas normalmente forman  $\text{SiO}_2$ ).

Por lo tanto, para el análisis de las propiedades eléctricas de los cerámicos densos, debemos considerar que se trata de muestras de alta pureza.

## 5.6 Propiedades eléctricas

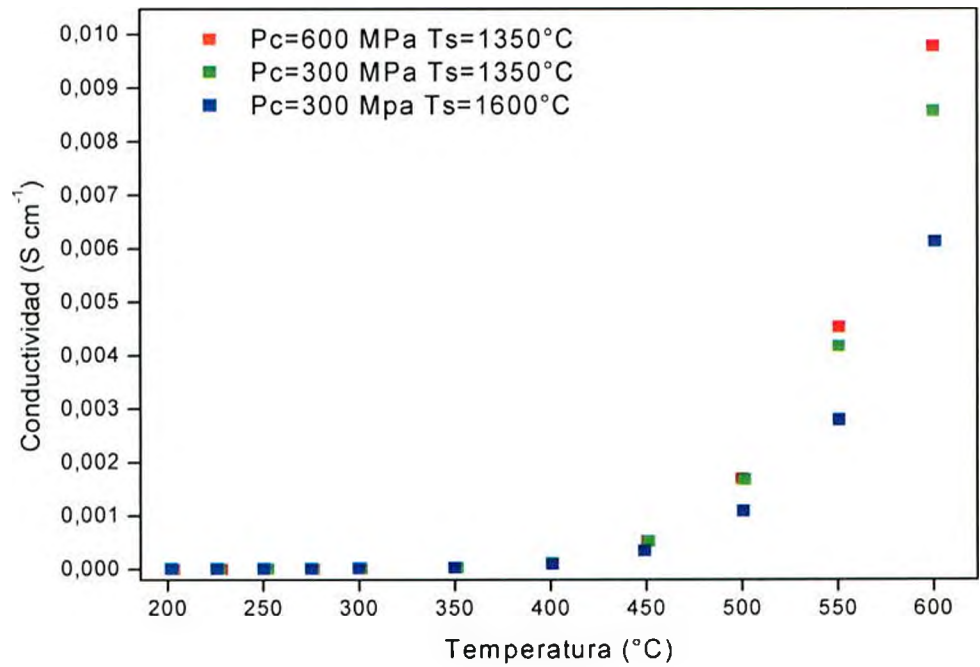
### 5.6.1 Conductividad total

En la Tabla 5.3 se presenta la conductividad iónica medida a  $600^\circ\text{C}$  para todos los cerámicos de 6ScSZ preparados bajo las diferentes condiciones estudiadas. El primer resultado que debemos resaltar es que todos los materiales de menor tamaño de grano, es decir sinterizados a  $1350^\circ\text{C}$ , presentaron mayores conductividades iónicas respecto a los de mayor tamaño de grano, sinterizados a  $1600^\circ\text{C}$ . Estos resultados se manifiestan inclusive para aquellas muestras compactadas a menor presión y en las cuales se observó cierto grado de porosidad (lo cual puede disminuir la conductividad).

**Tabla 5.3:** Conductividad iónica total a 600°C ( $\sigma$ ) para todos los cerámicos de 6ScSZ estudiados en este capítulo. Pc: Presión de compactación; Ts: Temperatura de sinterizado.

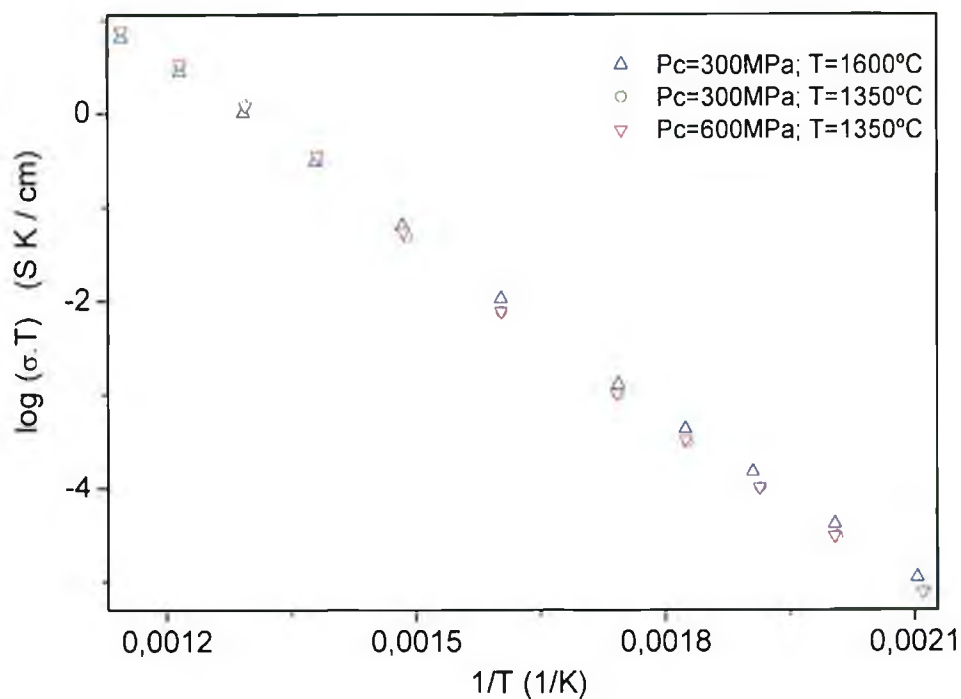
| Muestra     |          |         | $\sigma$ ( $10^{-3}$ S.cm $^{-1}$ ) |
|-------------|----------|---------|-------------------------------------|
| Combustible | Pc (MPa) | Ts (°C) |                                     |
| Alanina     | 300      | 1350    | 8,9(1)                              |
| Glicina     | 300      | 1350    | 7,9(1)                              |
| Lisina      | 300      | 1350    | 8,6(1)                              |
| Alanina     | 600      | 1350    | 9,2(1)                              |
| Glicina     | 600      | 1350    | 9,2(1)                              |
| Lisina      | 600      | 1350    | 9,8(1)                              |
| Alanina     | 300      | 1600    | 7,3(1)                              |
| Glicina     | 300      | 1600    | 7,0(1)                              |
| Lisina      | 300      | 1600    | 6,1(1)                              |

Por otra parte, en la Figura 5.15 se muestran las conductividades de las muestras preparadas a partir de la ruta nitrato-lisina en función de la temperatura. Aquí puede notarse que la diferencia entre las conductividades de las muestras preparadas en distintas condiciones es mayor a alta temperatura.

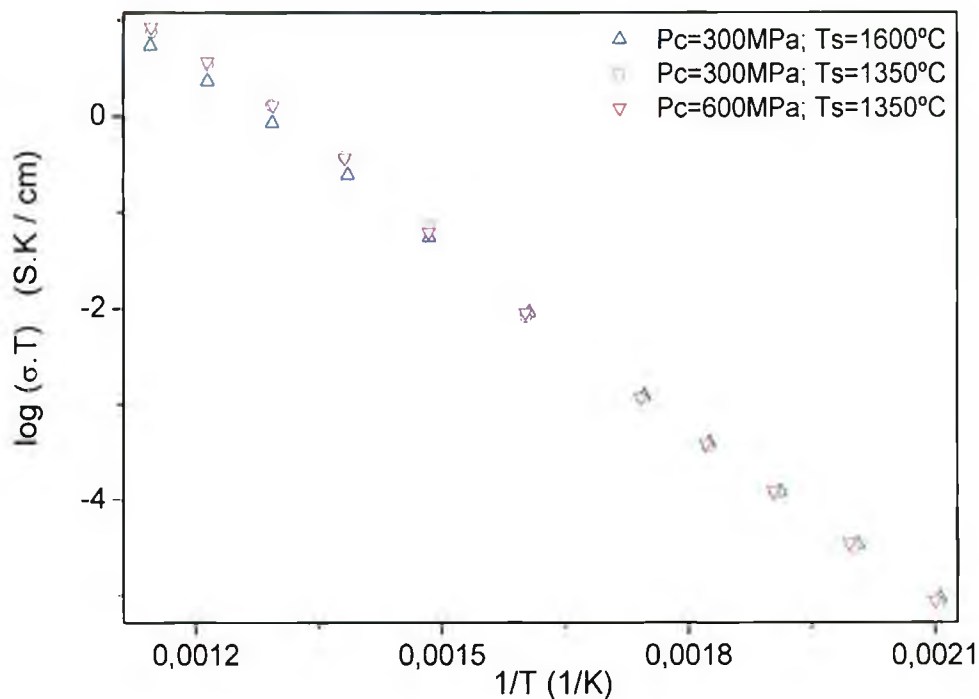


**Figura 5.15:** Conductividad iónica en función de la temperatura para los cerámicos de 6ScSZ preparados a partir de los polvos sintetizados por la ruta de la lisina bajo diferentes condiciones. Pc: presión de compactación; Ts: temperatura de sinterizado.

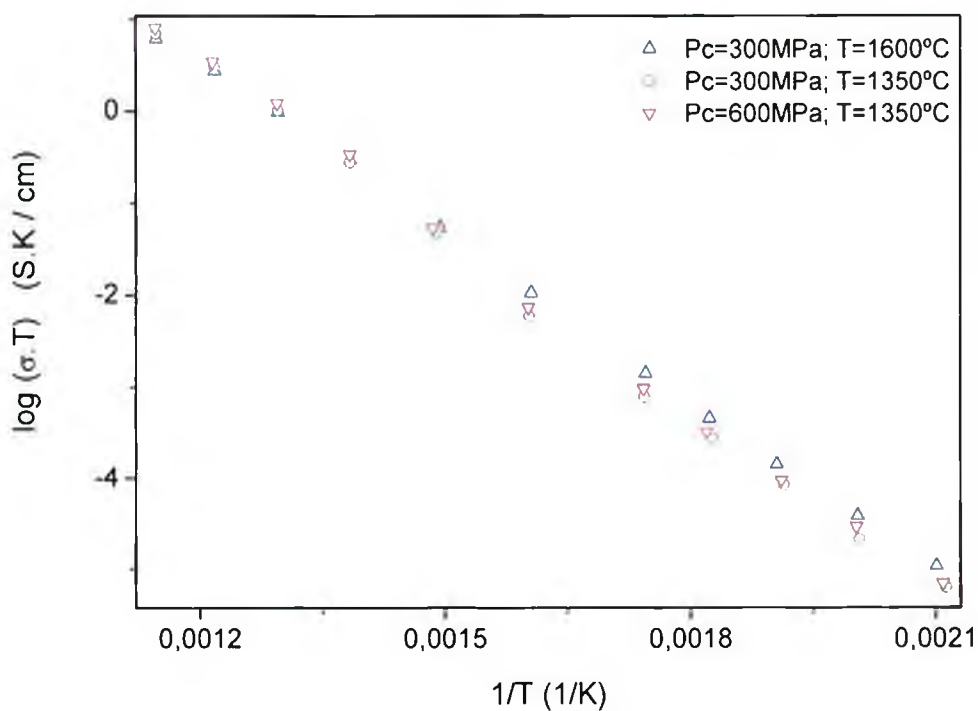
Los gráficos tipo Arrhenius de la conductividad son presentados en las Figuras 5.16, 5.17 y 5.18, para los cerámicos de 6ScSZ preparados a partir de los polvos sintetizados por las rutas de gelificación-combustión con alanina, lisina y glicina como combustibles, respectivamente. Aquí puede observarse que, mientras las conductividades de las muestras de tamaño de grano pequeño son menores que las de muestras de grano grande a bajas temperaturas, lo inverso se produce a altas temperaturas. Esto se debe a que las respectivas curvas presentan diferentes pendientes, es decir diferentes energías de activación.



**Figura 5.16:** Gráficos de Arrhenius para los cerámicos de 6ScSZ preparados a partir de polvos sintetizados por la ruta nitrato-alanina para diferentes presiones de compactación (Pc) y temperaturas de sinterizado (Ts).



**Figura 5.17:** Gráficos de Arrhenius para los cerámicos de 6ScSZ preparados a partir de polvos sintetizados por la ruta nitrato-lisina para diferentes presiones de compactación ( $P_c$ ) y temperaturas de sinterizado ( $T_s$ ).



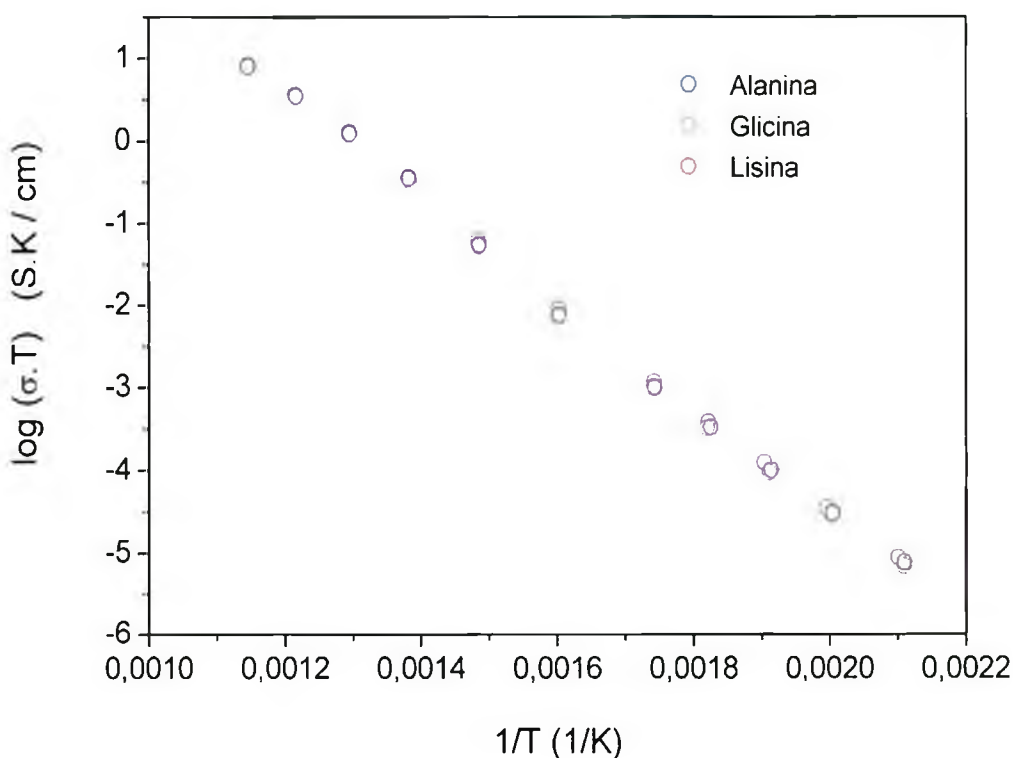
**Figura 5.18:** Gráficos de Arrhenius para los cerámicos de 6ScSZ preparados a partir de polvos sintetizados por la ruta nitrato-glicina para diferentes presiones de compactación ( $P_c$ ) y temperaturas de sinterizado ( $T_s$ ).

Las energías de activación calculadas a partir de la pendiente de dichos gráficos, considerando todo el rango de temperatura, se presentan en la Tabla 5.4. Se puede observar que las muestras de menor tamaño presentaron mayores energías de activación. Este hecho se debe probablemente a la fuerte influencia del transporte por borde de grano en materiales con tamaño de grano pequeño. Por ejemplo, Xu y colaboradores encontraron que la energía de activación para el proceso por borde de grano se incrementa al disminuir el tamaño de grano [27].

**Tabla 5.4** Energías de activación para todos los cerámicos de 6ScSZ estudiados en este capítulo. Pc: Presión de compactación; Ts: Temperatura de sinterizado.

| Combustible | Muestra  |         | E (eV)  |
|-------------|----------|---------|---------|
|             | Pc (MPa) | Ts (°C) |         |
| Alanina     | 300      | 1350    | 1,28(2) |
| Glicina     | 300      | 1350    | 1,29(2) |
| Lisina      | 300      | 1350    | 1,28(2) |
| Alanina     | 600      | 1350    | 1,28(2) |
| Glicina     | 600      | 1350    | 1,28(2) |
| Lisina      | 600      | 1350    | 1,28(2) |
| Alanina     | 300      | 1600    | 1,23(2) |
| Glicina     | 300      | 1600    | 1,23(2) |
| Lisina      | 300      | 1600    | 1,22(2) |

Como ya se mencionó, no se encontraron diferencias apreciables entre las propiedades de los cerámicos preparados a partir de los polvos sintetizados por las diferentes rutas de gelificación-combustión analizadas. Esto se muestra claramente en la Figura 5.19, donde se comparan los gráficos de Arrhenius de los cerámicos compactados a 600 MPa y sinterizados a 1350°C. También se observa en los resultados presentados en las Tablas 5.3 y 5.4. Es importante mencionar que las conductividades iónicas de los cerámicos evaluados en este trabajo son comparables a las informadas en la literatura para materiales de composición similar [28,29]. Por ejemplo, Badwal informa un valor de resistividad de 159 Ωcm a una temperatura de 600°C, que es equivalente a una conductividad de 6,28.10<sup>-3</sup> s.cm<sup>-1</sup>, para ZrO<sub>2</sub>-8% molar Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28]. Este valor es muy similar a los obtenidos en este trabajo para cerámicos de tamaño de grano grande (ver Tabla 5.3).



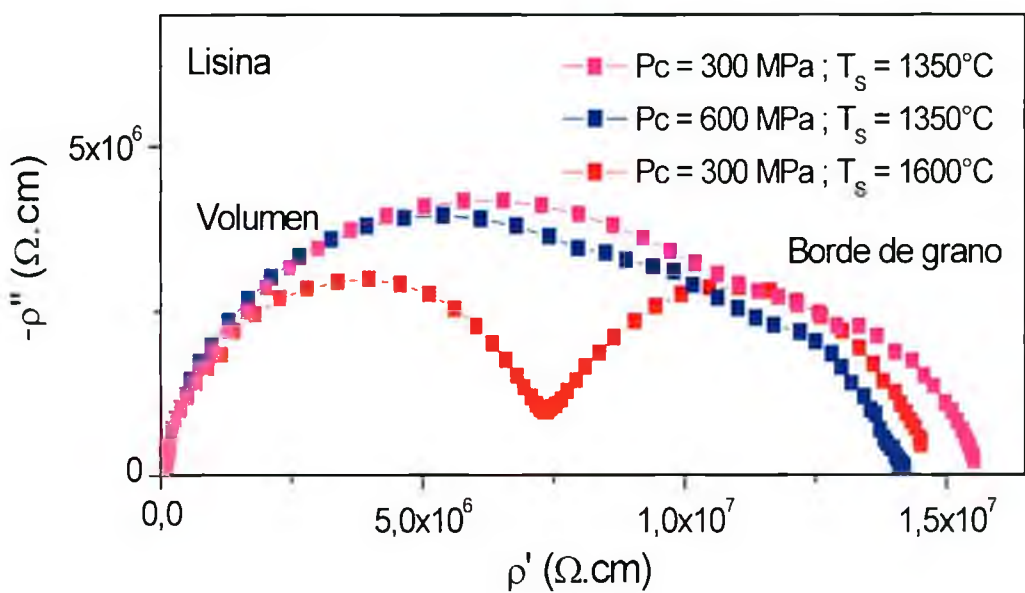
**Figura 5.19:** Gráficos de Arrhenius de muestras de 6ScSZ preparadas a partir de los polvos sintetizados utilizando diferentes combustibles, compactados a 600 MPa y sinterizados a 1350°C.

### 5.6.2 Conductividad iónica de volumen y de borde de grano

Además de la determinación de la conductividad total, es importante discriminar entre los procesos de volumen y borde de grano para una mejor comprensión del transporte iónico en estos materiales. Estos procesos pueden variar en mayor o menor medida con la microestructura y pueden ser discriminados a determinado rango de temperaturas, donde las frecuencias características de los mismos están dentro del rango de frecuencias de medición del equipo. En nuestro caso, esto fue posible a temperaturas entre 200 y 275°C, pero sólo se obtuvieron arcos completos para ambos procesos a temperaturas próximas a 225°C

En la Figura 5.20 se muestran los diagramas de Nyquist de los cerámicos de 6ScSZ preparados por la ruta nitrato-lisina bajo las tres condiciones estudiadas en este trabajo, medidos a 225°C.

Mostraremos los resultados obtenidos para las muestras preparadas a partir de la ruta de nitrato-lisina, ya que las características de los espectros fueron similares en las muestras preparadas a partir de las diferentes rutas de gelificación-combustión.



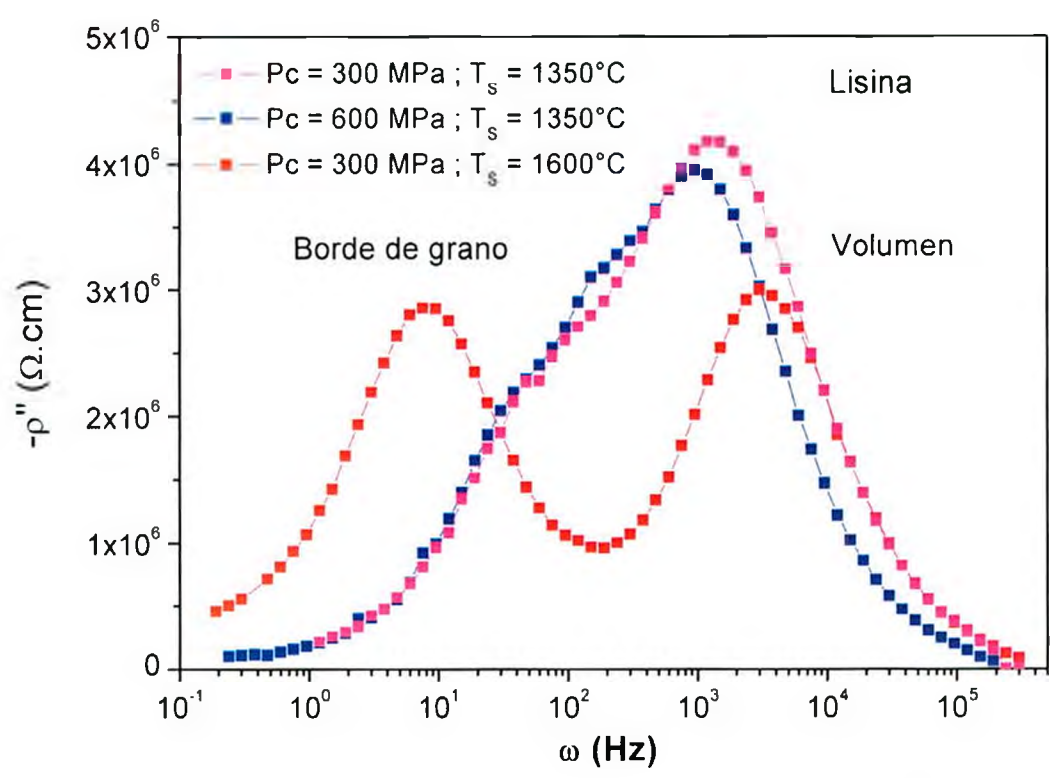
**Figura 5.20:** Diagramas de Nyquist, medidos a 225°C, para los cerámicos de 6ScSZ preparados por la ruta de nitrato-lisina, con diferentes presiones de compactación ( $P_c$ ) y temperaturas de sinterizado ( $T_s$ ).

Las muestras sinterizadas a menor temperatura (menor tamaño de grano) presentaron una menor relación de resistencia en borde de grano respecto de la de grano, a pesar de poseer mayor cantidad de bordes de grano y densidad relativa algo inferior.

Al mismo tiempo, los arcos correspondientes al transporte iónico de borde de grano y de grano se encuentran más superpuestos en el caso de cerámicos con menor tamaño de grano promedio, lo que indica que las frecuencias características son similares para ambos procesos. Este hecho puede ser inferido del análisis de la parte imaginaria de la impedancia en función de la frecuencia, como se muestra en la Figura 5.21. En la misma se puede observar que para los cerámicos de mayor tamaño de grano existen dos frecuencias características bien definidas, mientras que las mismas son muy cercanas en el caso de los cerámicos de menor tamaño de grano.

Por lo tanto, se observa que el comportamiento de los materiales de grano submicrométrico es diferente al de los materiales convencionales de grano

micrométrico y mejoran notablemente las propiedades, ya que se produce un incremento de la frecuencia característica de los procesos de borde de grano y un aumento de la conductividad iónica total. Dada la importancia que tienen estos resultados, los mismos merecen ser analizados con mayor detalle. Para ello presentaremos un análisis de los espectros de EIS por ajuste de los mismos con circuitos equivalentes, a partir de los cuales podemos obtener más información.



**Figura 5.21:**  $-p''$  en función de la frecuencia, medido a 225°C, para los cerámicos de 6ScSZ analizados en la Figura 5.20.

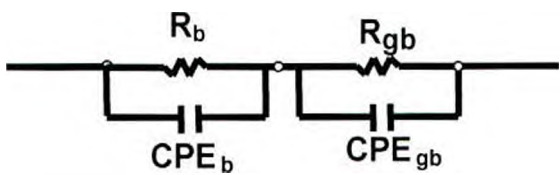
### 5.6.3 Ajuste y análisis de los datos de EIS

Los espectros de EIS fueron ajustados utilizando circuitos equivalentes, mediante el programa ZView. Los procesos de conducción iónica de grano y de borde de grano pueden representarse, en un caso ideal, mediante elementos RC (resistencia y capacitor) en serie, los cuales representan circunferencias de radio  $R/2$  en los diagramas de Nyquist. Sin embargo, en la práctica los arcos se encuentran desplazados respecto del eje de las abscisas. Para resolver el problema en forma matemática se considera un elemento de fase constante ('constant phase element', CPE) cuya impedancia viene dada por:

$$Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^n \tag{5.4}$$

donde n varia entre 0 y 1. El empleo del “elemento de fase constante” (CPE) se justifica admitiendo una distribución estadística de la frecuencia de relajación del proceso, provocada por heterogeneidades en el mismo [29].

Por lo tanto, el circuito utilizado para el ajuste de los datos puede representarse mediante el esquema de la Figura 5.22.



**Figura 5.22:** Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de EIS medidos a baja temperatura para los electrolitos de ScSZ.

La Figura 5.23 muestra los ajustes obtenidos utilizando este circuito equivalente. Aquí se ha representado la parte real e imaginaria de la resistividad, calculada a partir de las dimensiones de la pastilla. A partir de estos ajustes obtenemos el valor de la resistividad ρ y los parámetros Q, y n para los procesos de transporte iónico de grano y borde de grano. Indicaremos con subíndices b y gb el transporte de grano y de borde de grano, respectivamente.

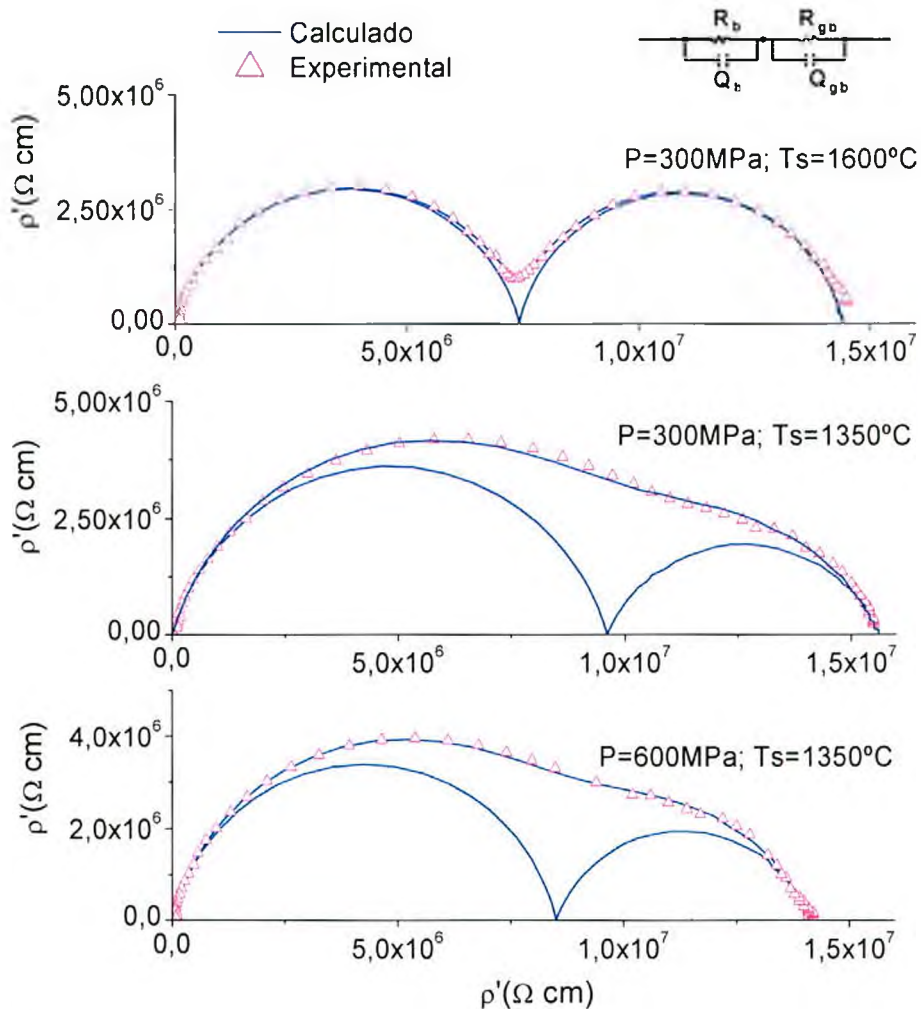
La capacitancia “real” puede ser calculada a partir de la resistividad ρ y los parámetros Q y n utilizando la siguiente ecuación:

$$C = Q^{\frac{1}{n}} \rho^{\frac{(1-n)}{n}} \tag{5.5}$$

A partir de los datos de resistividad en grano y borde de grano (ρ<sub>b</sub> y ρ<sub>gb</sub>) y las capacitancias de grano y borde de grano (C<sub>b</sub> y C<sub>gb</sub>) obtenidas a partir de los ajustes, se pueden calcular una serie de parámetros relacionados con ambos procesos.

La frecuencia característica del proceso f<sub>c</sub><sup>i</sup> es:

$$f_c^i = \frac{(\rho_i Q_i)^{\frac{1}{n_i}}}{2\pi} = \frac{1}{(2\pi \rho_i C_i)} \quad (i = b ; gb) \tag{5.6}$$



**Figura 5.23:** Ajuste realizados mediante el programa ZView de los diagramas de Nyquist, medidos a 225°C, para los cerámicos de 6ScSZ preparados con los polvos sintetizados por la ruta de la lisina bajo diferentes presiones de compactación ( $P_c$ ) y temperaturas de sinterizado ( $T_s$ ).

Asumiendo granos del mismo tamaño y bordes de grano homogéneos, es decir el modelo de capas de ladrillo (Figura 5.1), entonces la capacitancia del grano es:

$$C_b = \frac{\epsilon_0 \epsilon_b A}{ND} \quad (5.7)$$

y la capacitancia del borde de grano es:

$$C_{gb} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_b A}{N \delta_{gb}} \quad (5.8)$$

siendo A el área transversal de la muestra, D el tamaño de los granos, N el número de bordes de granos a ser traspasados en la dirección del flujo de corriente,  $\epsilon_b$  y  $\epsilon_{gb}$  son las constante dieléctricas del grano y del borde de grano y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío.

A partir de estas dos ecuaciones, se encuentra que el espesor del borde de grano está dado por:

$$\delta = \frac{\epsilon_{gb}}{\epsilon_b} \frac{C_b}{C_{gb}} D \approx \frac{C_b}{C_{gb}} D \quad (5.9)$$

donde hemos considerado que la constante dieléctrica del borde de grano,  $\epsilon_{gb}$ , es aproximadamente igual a la constante dieléctrica del grano,  $\epsilon_{gb}$ . Ésta es una aproximación razonable, ya que se ha encontrado que  $\epsilon$  varía poco con la concentración de dopante (recordemos que, según el "Modelo de capa de cargas espaciales", las principales diferencias entre el grano y el borde de grano pueden ser atribuidas a la segregación del dopante trivalente) [8,11]. A partir de la relación (5.9), es posible determinar la fracción en volumen de bordes de grano, x:

$$X = 3D \frac{\delta}{(D^3 + 3D^2\delta)} \approx 3 \frac{\delta}{D} \quad (5.10)$$

La conductividad específica (o "verdadera") de borde de grano se puede calcular a partir de [8]:

$$\sigma'_{gb} = \frac{L}{R_{gb} A} \frac{\delta}{D} \approx \frac{L}{R_{gb} A} \frac{C_b}{C_{gb}} \quad (5.11)$$

donde L es el espesor de la muestra.

Finalmente, la relación entre la conductividad en el grano y la conductividad específica en el borde de grano esta dada por:

$$\frac{\sigma_b}{\sigma'_{gb}} \approx \frac{\sigma_b}{\sigma_{gb}} \frac{C_{gb}}{C_b} \approx \frac{f_b}{f_{gb}} \quad (5.12)$$

Los resultados obtenidos a partir del ajuste de los datos de EIS utilizando las relaciones anteriores se resumen en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5:** Resultados del análisis de los datos de EIS con circuitos equivalentes para cerámicos densos de 6ScSZ preparados bajo diferentes condiciones de compactación y sinterizado. Las magnitudes indicadas fueron definidas en el texto.

|                                | <b>Pc = 300 MPa<br/>T<sub>s</sub> = 1600°C<br/>D = 2,2 μm</b> | <b>Pc = 300 MPa<br/>T<sub>s</sub> = 1350°C<br/>D = 0,45 μm</b> | <b>Pc = 600 MPa<br/>T<sub>s</sub> = 1350°C<br/>D = 0,50 μm</b> |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\rho_b$ ( $\Omega$ cm)        | 7,43(2). 10 <sup>6</sup>                                      | 9,6(5). 10 <sup>6</sup>                                        | 8,5(3). 10 <sup>6</sup>                                        |
| $Q_b$ (F cm <sup>-1</sup> )    | 2,82(5). 10 <sup>-11</sup>                                    | 4,7(2). 10 <sup>-11</sup>                                      | 5,4(1). 10 <sup>-11</sup>                                      |
| $n_b$                          | 0,852(2)                                                      | 0,821(7)                                                       | 0,857(4)                                                       |
| $C_b$ (F cm <sup>-1</sup> )    | 6,5(1). 10 <sup>-12</sup>                                     | 8,8(5). 10 <sup>-12</sup>                                      | 1,50(4). 10 <sup>-11</sup>                                     |
| $f_c^b$ (Hz)                   | 3,30(6). 10 <sup>3</sup>                                      | 1,9(2). 10 <sup>3</sup>                                        | 1,25(7). 10 <sup>3</sup>                                       |
| $\rho_{gb}$ ( $\Omega$ cm)     | 6,97(8). 10 <sup>6</sup>                                      | 6,0(4). 10 <sup>6</sup>                                        | 5,6(3). 10 <sup>6</sup>                                        |
| $Q_{gb}$ (F cm <sup>-1</sup> ) | 4,8(2). 10 <sup>-9</sup>                                      | 1,7(1). 10 <sup>-9</sup>                                       | 1,7(1). 10 <sup>-9</sup>                                       |
| $n_{gb}$                       | 0,870(8)                                                      | 0,73(4)                                                        | 0,77 (3)                                                       |
| $C_{gb}$ (F cm <sup>-1</sup> ) | 2,9(1). 10 <sup>-9</sup>                                      | 3,0(2). 10 <sup>-10</sup>                                      | 4,1(3). 10 <sup>-10</sup>                                      |
| $f_c^{gb}$ (Hz)                | 7,9(4)                                                        | 88(9)                                                          | 69(8)                                                          |
| $\delta$ (nm)                  | 4,9(5)                                                        | 13(2)                                                          | 18(2)                                                          |
| $x$ (%)                        | 0,67(7)                                                       | 8(1)                                                           | 10(1)                                                          |
| $\sigma_b/\sigma'_{gb}$        | 4,2(2). 10 <sup>2</sup>                                       | 22(4)                                                          | 18(3)                                                          |

#### 5.6.4 Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos para los cerámicos sinterizados a 1600°C están en acuerdo con los valores que se conocen para materiales microcristalinos. La conductividad a través del grano,  $\sigma_b$ , es más de dos órdenes de magnitud mayor que la conductividad específica por borde de grano,  $\sigma'_{gb}$ , resultado consistente con lo reportado en la literatura para electrolitos basados en ZrO<sub>2</sub> o en CeO<sub>2</sub> de alta pureza [8,12].

Por otro lado, en las muestras de tamaño de grano submicrométrico (temperatura de sinterizado 1350°C), la relación  $\sigma_b/\sigma'_{gb}$  disminuye en un factor 20, mostrando que la conductividad por borde de grano  $\sigma'_{gb}$  aumenta en forma dramática. Este resultado sugiere que la difusividad de los iones O<sup>-2</sup> por los bordes de grano aumenta para tamaños de granos pequeños.

La resistencia debida al efecto bloqueante de los bordes de grano perpendiculares a la dirección del transporte disminuye marcadamente. Según Kosacki *et al.*, en materiales nanoestructurados de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , la misma puede caer muy fuertemente [15,18].

Esto está en concordancia con trabajos publicados para otros conductores iónicos [7,17-19]. De acuerdo a G. Xu *et al.*, existe un incremento marcado de la conductividad específica en borde de grano cuando el tamaño de grano disminuye en muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-8 %molar Sc}_2\text{O}_3$ , (preparadas a partir de un proceso hidrotermal en presencia de urea), lo cual es consistente con nuestros resultados [27]. Sin embargo, estos autores encontraron que la conductividad total de los materiales de grano submicrométrico es menor a la de los materiales de grano micrométrico. En los trabajos de G. Xu *et al.*, el contenido de Si de las muestras no fue informado, pero los autores sugieren que sus resultados se pueden explicar por la segregación de  $\text{SiO}_2$ . En nuestro caso, tratamos con muestras con bajo contenido de Si y posiblemente el distinto comportamiento de nuestras muestras se debe a este factor.

Guo y Waser explican que la concentración de vacancias en la capa de cargas espaciales aumenta para tamaños decrecientes debido a que disminuye la altura de la barrera de potencial de Schottky (ver modelo de cargas espaciales) [8]. Asimismo, diversos autores que observaron comportamientos similares, aducen que la segregación de dopante es diferente en materiales nanocristalinos debido a la superposición de cargas espaciales vecinas, lo cual disminuye los efectos de segregación [8,11]. Es decir que, si bien más dopante es segregado debido a la presencia de mayor proporción de bordes de grano, la diferencia de concentración entre el grano y el borde de grano es menor, por la mayor cercanía entre los bordes de grano.

Contrariamente al aumento de la conductividad por borde de grano, en nuestras muestras se observa que la conductividad de volumen disminuye levemente. Estos resultados concuerdan con estudios realizados en  $\text{ZrO}_2\text{-3 %molar Y}_2\text{O}_3$ , donde se encontró el mismo comportamiento [8]. La disminución de la conductividad de volumen es probablemente debido a que la segregación de dopante es dependiente del tamaño de grano y ocurre en un área mucho mayor al disminuir el tamaño de grano por la mayor cantidad de bordes de grano. Por lo tanto, mayor cantidad de dopante difunde hacia los bordes de grano [8].

Por otra parte, el espesor de borde de grano obtenido para las muestras microcristalinas,  $\delta \approx 5$  nm, es típico para materiales policristalinos basados en  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{CeO}_2$  y también lo es la fracción en volumen ocupada por los bordes de grano que determinamos con el análisis anterior [10]. En este caso, los bordes de grano sólo bloquean el transporte de iones y su componente paralela es despreciable.

En el caso de los materiales de granos pequeños, vemos que el espesor del borde de grano aumenta apreciablemente ( $\delta \approx 13$ -18 nm). Debemos recordar que este espesor representa un borde de grano eléctrico y no debe confundirse con el borde de grano estructural. Al mismo tiempo, la fracción en volumen de los bordes de grano,  $x$ , aumenta muy significativamente. Según Guo y Waser, debido al dopado que resulta de la segregación dependiente del tamaño de grano, el tamaño del borde de grano debería aumentar, siendo más pronunciado este efecto para tamaños menores [8]. Esto explica nuestros resultados.

Como fue mencionado anteriormente, existe una componente paralela al flujo de corriente debida al transporte directo de los iones a través de los bordes de grano, que usualmente se desprecia debido a las escasas fracciones de estas interfaces presentes en el material. Sin embargo, en el caso de nanomateriales e inclusive en materiales de grano fino, donde la fracción ocupada por los bordes de grano se vuelve importante, esta componente puede representar un aporte importante a la conductividad total. Trabajos recientes realizados en nuestro grupo de investigación en materiales nanocristalinos de  $\text{CeO}_2$  dopado demuestran que se puede producir un efecto pronunciado sobre la conductividad total debido al incremento del transporte iónico a través de los bordes de grano [7,19].

Para nuestro caso, donde tratamos con un material de grano submicrométrico ( $D \approx 0,5$   $\mu\text{m}$ ), el aumento del espesor del borde de grano y de la fracción ocupada por los mismos, hace que la contribución a la conductividad por la difusión a través de los bordes sea considerable. Sin embargo, esta conductividad paralela por borde de grano no es suficiente para alcanzar una conductividad iónica total mayor a la de grano.

En nuestros materiales, la conductividad específica por borde de grano sigue siendo inferior a la del grano. No obstante, algunos autores distinguen entre la conducción a través del borde de grano paralela y perpendicular al flujo de

corriente. Consideran que la conductividad paralela se produce a través del núcleo del borde de grano (por experimentos de difusión), mientras que la componente perpendicular (observada en mediciones de conductividad) es debida a la perturbación local del potencial eléctrico para los iones que cruzan de grano a grano [10,14,15,30]. En cualquier caso, es importante destacar que, en los materiales submicrométricos que estudiamos en este Capítulo, la relación  $\sigma_b/\sigma'_{gb}$  disminuyó en un factor 20.

En resumen, el material de grano submicrométrico presenta características marcadamente diferentes del material "en volumen" de granos mayores, las cuales se detallan a continuación:

- Aumento de la conductividad iónica total a temperaturas superiores a los 400°C;
- Aumento de la frecuencia característica del proceso por borde de grano;
- Aumento de la conductividad específica por borde de grano y leve disminución de la conductividad a través del grano;
- Aumento del espesor de borde de grano eléctrico y de la fracción ocupada por los mismos.

El aumento de la conductividad iónica total debe ser atribuido, entonces, al aumento de la difusividad de iones  $O^{2-}$  por los bordes de grano y al aumento de la fracción en volumen que ocupan los mismos.

Estos resultados indican que sería importante reducir aún más los tamaños de grano y estudiar cerámicos nanoestructurados de ScSZ de alta pureza, ya que los mismos podrían tener excelentes propiedades. En este tipo de materiales la difusividad de los iones  $O^{2-}$  por los bordes de grano podría aumentar órdenes de magnitud en comparación con la de cerámicos microcristalinos convencionales. Además, debemos mencionar que serán necesarios nuevos modelos para poder cuantificar estos efectos.

## 5.7 Referencias bibliográficas

- 1- J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems", John Wiley & Sons, Nueva York (1987).
- 2- N.M. Beekmans, L. Heyne, *Electrochimica Acta*, **21**, 303 (1976).
- 3- T. Vandijk, A.J. Burggraaf, *Physica Status Solidi A*, **63**, 229 (1981).
- 4- M.J. Verkerk, B.J. Middlehuis, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **6**, 159 (1982).
- 5- N.J. Kidner, B.J. Ingram, Z.J. Homrighaus, T.O. Mason, E.J. Garboczi, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **756**, EE4.6, (2003).
- 6- J.E. Bauerle, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30**, 2657 (1969).
- 7- M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Advanced Functional Materials*, **16**, 107 (2006).
- 8- X. Guo, R. Waser, *Progress in Materials Science*, **51**, 151 (2006).
- 9- H. Näfe, *Solid State Ionics*, **13**, 255 (1984).
- 10- J. Maier, *Progress in Solid State Chemistry*, **23**, 171 (1995).
- 11- X. Guo, J. Maier, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**, E121 (2001).
- 12- M. Aoki, Y.M. Chiang, I. Kosacki, L.J.R. Lee, H.L. Tuller, Y.P. Liu, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 1169 (1996).
- 13- D. M. Duffy, P.W. Tasker, *Philosophical Magazine A*, **54**, 759 (1986).
- 14- C. Monty, *Ionics*, **8**, 461 (2002).
- 15- H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, **131**, 143 (2000).
- 16- J. Maier, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 1251 (2004).
- 17- T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, *Solid State Ionics*, **151**, 111 (2002).
- 18- I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, *Solid State Ionics*, **136**, 1225 (2000).
- 19- M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Advanced Material*, **18**, 3005 (2006).
- 20- S. Jiang, W.A. Schulze, V.R.W. Amarakoon, G.C. Stangle, *Journal of Materials Research*, **12**, 2374 (1997).

- 21- Y.M. Chiang, E.B. Lavik, D.A. Blom, *Nanostructured Materials*, **9**, 633 (1997).
- 22- H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 2885 (1998).
- 23- E.J.L. Schouler, "Impedance Spectroscopy in Solid State Electrochemistry", *Solid State Protonic Conductors III*, La Grande Motte (1984).
- 24- M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 2861 (1999).
- 25- M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, **111**, 161 (1998).
- 26- W.E. Lee, W.M. Rainforth, "Ceramic Microstructures: Property Control by Processing", Chapman & Hall, Londres (1994).
- 27- G. Xu, Y.-W. Zhang, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *Solid State Ionics*, **166**, 391 (2004).
- 28- S.P.S. Badwal, *Journal of Materials Science*, **18**, 3117 (1983).
- 29- S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, *Solid State Ionics*, **136-137**, 91 (2000).
- 30- S. Kim, J. Maier, *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, J73 (2002).

# *Capítulo 6*

---

---

**Otros estudios y trabajos a futuro**

---

---

Dentro de la temática general del estudio de nanomateriales para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia, en esta tesis se profundizó en el estudio de electrolitos sólidos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, también fueron exploradas otras líneas de investigación dentro de la misma temática.

Entre las investigaciones adicionales realizadas podemos mencionar: propiedades electrocatalíticas de ánodos basados en ceria dopada con gadolinia (GDC) nanoestructurada, preparación de electrolitos de ScSZ de grano fino por los métodos de liquid-mix y liofilización, estudios in-situ de las transiciones de fases a alta temperatura en soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  con radiación sincrotrón de alta energía, preparación y propiedades eléctricas de electrolitos nanoestructurados de GDC, SDC o YDC, etc. Algunos de estos temas continuarán siendo desarrollados en el período de postdoctorado de la tesista y han sido propuestos en el plan de trabajo futuro para la Carrera del Investigador Científico de CONICET.

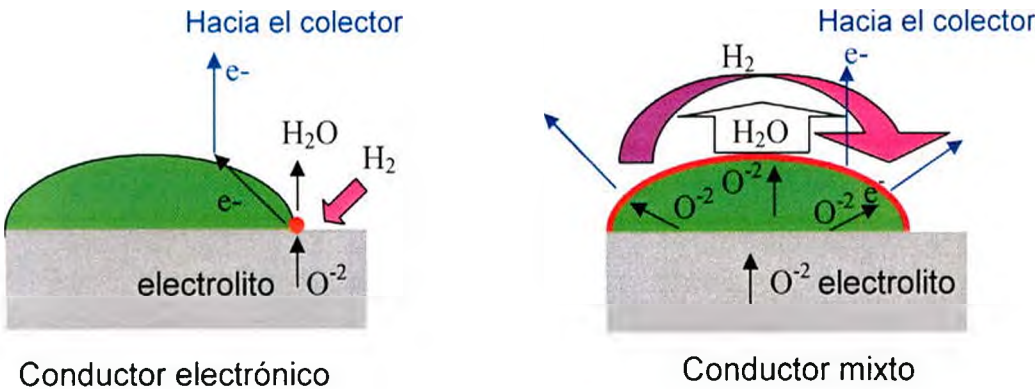
En este capítulo se presentarán resultados preliminares obtenidos en estos trabajos complementarios. Se comenzará presentando la preparación y caracterización electroquímica de ánodos de Ni/GDC con GDC nanoestructurado sobre electrolitos de GDC. Esta investigación se desarrolló en conjunto con un equipo de investigadores del CINSO, durante una estadía realizada en Laboratorio de Pilas de Combustible de Óxido Sólido del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna, Tenerife, España. A continuación se describirá la comparación de las propiedades de sinterizado de polvos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  sintetizados por dos métodos de síntesis: liquid-mix y gelificación-combustión. Posteriormente, se presentarán resultados preliminares de estudios in-situ de transiciones de fases en polvos nanocristalinos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  por S-XPD con radiación incidente de alta energía, experiencias que fueron realizadas en el National Synchrotron Light Source (NSLS) del Brookhaven National Laboratory (Upton, Estados Unidos) gracias a una cooperación con el Dr. Leopoldo Suescun de la Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

# 6.1 Performance de ánodos nanoestructurados de Ni/GDC

## 6.1.1 Características generales de los ánodos para SOFCs

En el ánodo, como ya hemos mencionado en el Capítulo 2, se produce la reacción de oxidación del combustible, generalmente  $H_2$  o algún hidrocarburo. El material elegido debe poseer suficiente conductividad electrónica en condiciones reductoras, presentar alta actividad catalítica para la reacción de oxidación del combustible y poseer una porosidad tal que permita el transporte gaseoso a los sitios de reacción.

Si el ánodo es un conductor electrónico, la oxidación del combustible se produce sólo en los "puntos de contacto triple" [electrolito/ánodo/combustible]. En cambio, si se utiliza un conductor mixto, es decir que puede conducir tanto electrones como iones, se consigue ampliar la zona de reacción. Como se esquematiza en la Figura 6.1, el conductor mixto permite la llegada de iones y de electrones a toda la superficie del mismo que se encuentra en contacto con el combustible gaseoso [1-3].



**Figura 6.1:** Esquema del proceso de oxidación de  $H_2$  en la interfaz ánodo/electrolito de una SOFC: a) ánodo de conducción puramente electrónica; b) conductor mixto

Los materiales compuestos, o "cermets", de Ni-YSZ son los ánodos más utilizados en SOFCs hasta el momento. El níquel provee de alta conductividad electrónica y excelente actividad catalítica. Por otro lado la matriz de YSZ aporta conductividad iónica y permite reducir la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del ánodo y del electrolito.

En atmósfera reductora, los materiales en base a  $\text{CeO}_2$  presentan conductividad iónica mixta, debido a la reducción de  $\text{Ce}^{+4}$  a  $\text{Ce}^{+3}$ . Entre los de mayor interés para ánodo se han propuesto:  $\text{CeO}_2$  dopada con  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  o  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ . Además, estos materiales tienen excelentes propiedades catalíticas y generalmente se usan en cermets con metales como Ni, Co, Cu o metales nobles como Pt, Rh, Pd o Ru. El Ni es un excelente conductor electrónico y electrocatalizador para la oxidación de  $\text{H}_2$  o hidrocarburos, y tiene la ventaja de poseer un bajo costo frente a los metales nobles.

Además, la optimización de la microestructura de los ánodos es clave para obtener una mejor performance de los mismos. Como se mencionó en el Capítulo 2, Sección 2.5, los ánodos basados en conductores mixtos nanoestructurados podrían ampliar aún más el número de sitios activos para reacción de oxidación del combustible en comparación con materiales microcristalinos convencionales. Por otra parte, la conductividad iónica también puede incrementarse al reducir el tamaño de partícula, como se ha observado en el caso de los electrolitos [4].

### 6.1.2 Descripción experimental

Se prepararon ánodos compuestos de GDC y óxido de níquel, NiO, a partir de polvos nanoestructurados comerciales de GDC (Nextech Materials) de dos composiciones diferentes:  $\text{CeO}_2$ -20 %molar  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ -10 %molar  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , a las que llamaremos 20GDC y 10GDC, respectivamente. El área específica de estos polvos es de aproximadamente  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , según certificado del fabricante.

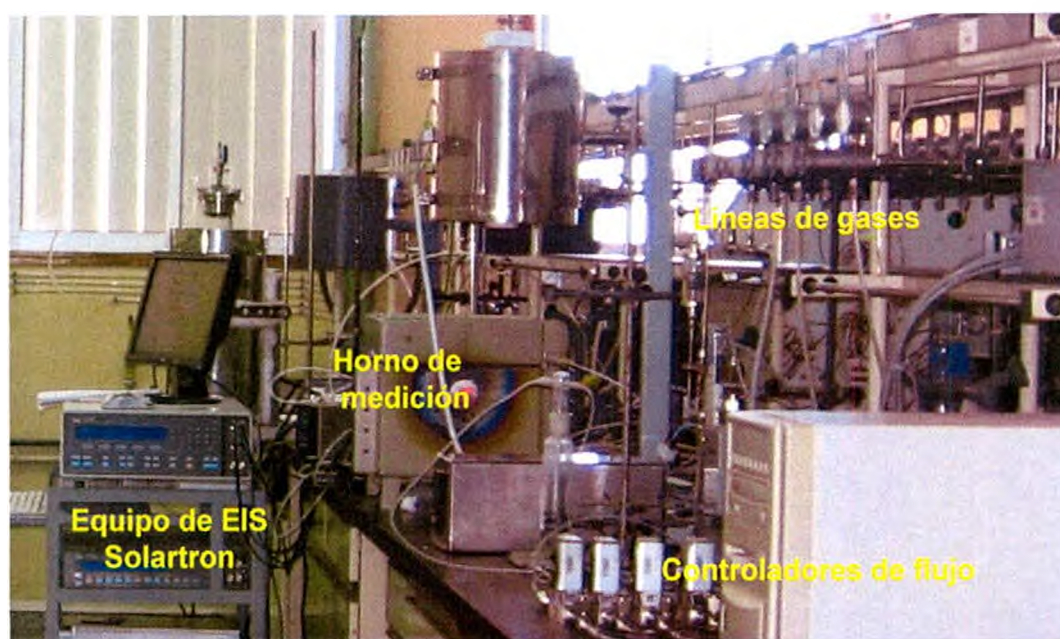
Los polvos de GDC fueron impregnados con nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), y posteriormente calcinados a  $400^\circ\text{C}$  para obtener el NiO, el cual se reduce a Ni en atmósfera de  $\text{H}_2$ , en operación. El polvo obtenido (GDC + NiO) fue posteriormente mezclado con un vehículo adecuado (Decoflux®) obteniéndose una pasta que se depositó sobre electrolitos de 20GDC, que se sinterizó mediante un tratamiento a temperaturas entre  $900$  y  $1150^\circ\text{C}$ . Se evaluaron diferentes composiciones de NiO: 40, 50 y 60 %peso.

Los electrolitos sobre los que se depositaron los ánodos fueron preparados a partir de polvo de 20GDC con área específica de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  y sinterizados a  $1500^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Los mismos presentaron densidades del 95% con respeto a la densidad teórica.

Para evaluar la influencia del tamaño de grano de la fase GDC en los ánodos, se prepararon ánodos a partir de polvos de menor área específica (aproximadamente  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y mayor tamaño de partícula. Los mismos fueron sinterizados a mayor temperatura ( $1300^\circ\text{C}$ ) para producir un mayor crecimiento de los granos.

La caracterización electroquímica se realizó por espectroscopía de impedancia electroquímica utilizando la configuración de celdas simétricas (ánodo/electrolito/ánodo) en atmósfera de  $\text{H}_2$  diluido ( $5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ ) y puro, ambos humidificados ( $3\% \text{ H}_2\text{O}$ ), en el rango de  $500$  a  $800^\circ\text{C}$ . Se utilizó un equipo Solartron modelo 1260.

El Laboratorio de Pilas de Combustible de Óxido Sólido de la Universidad de La Laguna (Tenerife, España) cuenta con diferentes líneas de gases y dispositivos de medición para llevar a cabo este tipo de mediciones. En la Figura 6.2 se muestra una fotografía de las instalaciones utilizadas.



**Figura 6.2:** Fotografía de las instalaciones del Laboratorio de Pilas de Combustible de Óxido Sólido de la Universidad de La Laguna (Tenerife, España) utilizadas para la caracterización electroquímica de los ánodos.

La microestructura de los ánodos fue observada por microscopía electrónica de barrido en un Microscopio Jeol modelo JSM-6300 perteneciente al Servicio General de Microscopía (SGM) de los Servicios Generales de Ayuda a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna.

### 6.1.3 Resultados y discusión

Como hemos mencionado a lo largo del Capítulo 2, la eficiencia electroquímica de una celda depende de la performance que ofrece cada componente de la misma: ánodo, electrolito y cátodo. La diferencia entre el voltaje de celda real (o de operación) y el esperado (o teórico) se conoce como polarización o sobrepotencial.

La polarización de una celda es la suma de cuatro tipos de polarización: la polarización de transferencia de carga, de difusión, de reacción y óhmica [5].

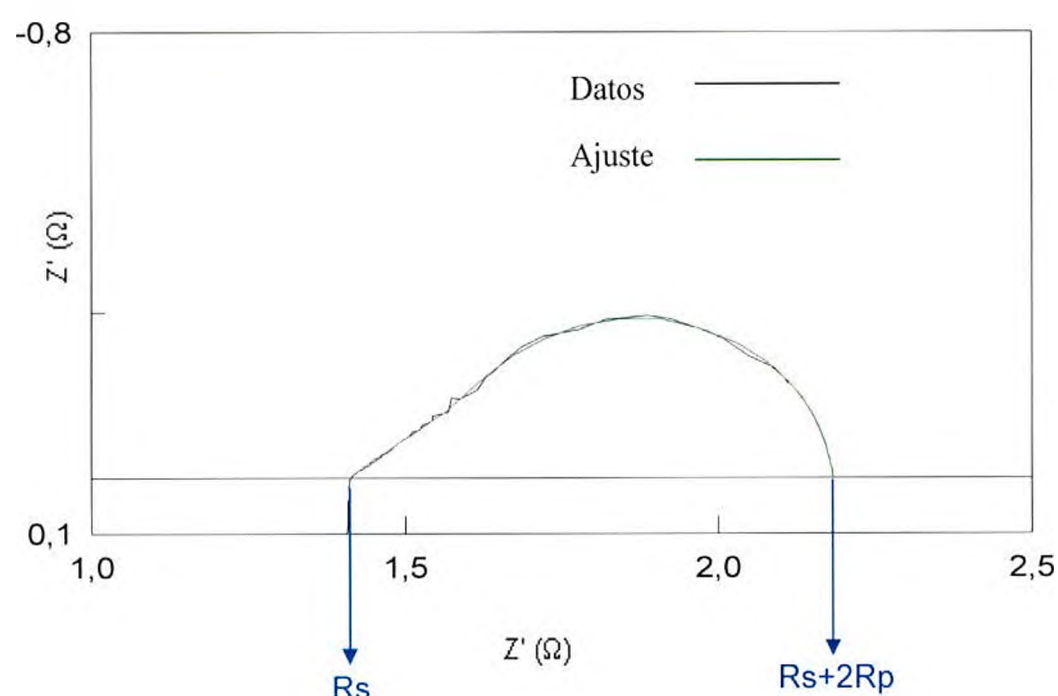
Mientras que en el electrolito y en las interfaces ánodo-electrolito y electrolito-cátodo las pérdidas son mayoritariamente de tipo óhmico, puesto que se encargan de conducir iones, las caídas en los electrodos están gobernadas por la actividad electrocatalítica y los sobrepotenciales asociados a la transferencia de carga y la difusión de gas a través del electrodo.

La performance de un ánodo es evaluada por medio de la resistencia de polarización,  $R_p$ . La resistencia de polarización del electrodo contempla los procesos electrocatalíticos, procesos de transferencia de carga y resistencia interfacial ánodo/electrolito. Las mediciones de EIS en celdas simétricas permiten determinar  $R_p$  y de esta manera evaluar el comportamiento de las interfaces ánodos/electrolito en distintas condiciones de operación. Cuanto menor sea la  $R_p$ , mejor electrodo será el material analizado [1,6].

En nuestro caso, realizamos estudios en  $H_2$  diluido que permitieron comparar ánodos preparados en distintas condiciones. Se varió la temperatura de sinterizado, la composición de GDC y el contenido de NiO. Posteriormente, se realizaron mediciones en  $H_2$  puro de los materiales optimizados, para obtener valores de  $R_p$  en condiciones similares a las de operación de una IT-SOFC.

La Figura 6.3 muestra los datos de EIS obtenidos para un ánodo de 60%NiO/20GDC sinterizado a 1000°C, medido en  $H_2$  diluido a 650°C. El área del ánodo fue de 0,65 cm<sup>2</sup>. Este gráfico de Nyquist presenta dos puntos de corte con el eje real de la impedancia, que permiten determinar la  $R_p$  (eventualmente se realiza un ajuste de los datos, como se realizó en este caso mediante el programa ZView, utilizando circuitos equivalentes). El punto de corte de alta frecuencias corresponde a la resistencia del electrolito que estamos utilizando. La diferencia del punto de corte a baja frecuencia con respecto al primer corte, dividida por 2

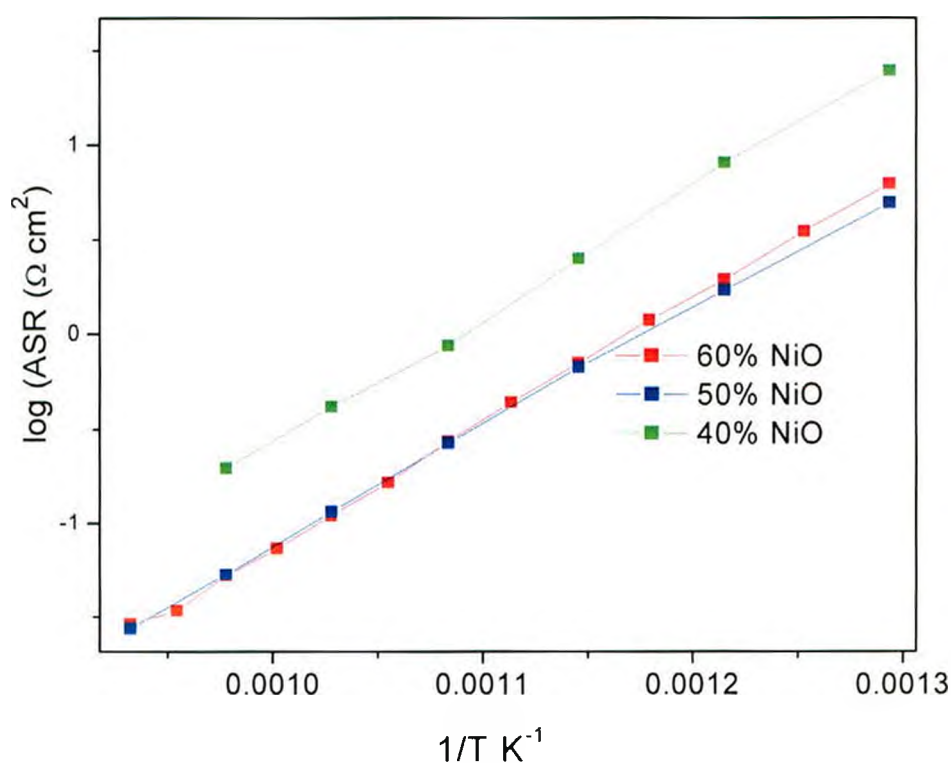
(debido a que estamos trabajando en la configuración de celda simétrica), constituye la  $R_p$ . Para comparar diferentes ánodos se utiliza la resistencia de polarización específica por unidad de área del electrodo, lo que se conoce como ASR (del inglés 'area-specific resistance').



**Figura 6.3:** Diagrama de Nyquist obtenido para un ánodo de 60%NiO/20GDC, sinterizado a 1000°C y medido a 650°C en H<sub>2</sub> diluido.

*\* Optimización del contenido de NiO en los ánodos*

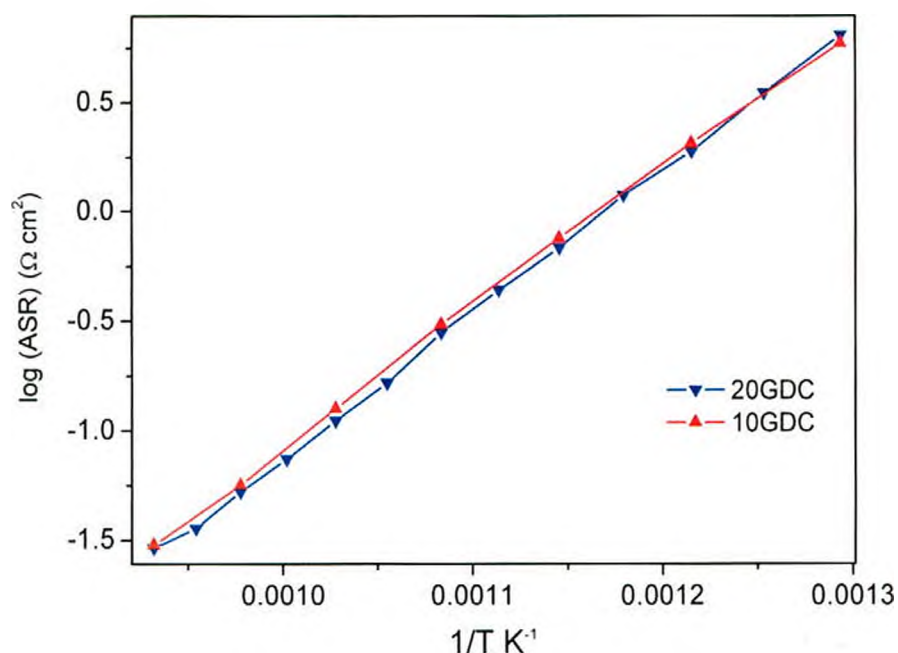
La Figura 6.4 muestra un gráfico tipo Arrhenius de la resistencia de polarización específica, ASR, de ánodos preparados a partir de un polvo nanoestructurado de 20GDC con área específica de 200 m<sup>2</sup>/g, sinterizados a 1000°C, con diferentes contenidos de NiO. A temperaturas típicas de operación, el menor valor de ASR correspondió a un contenido de NiO de 60 %peso, aunque la performance de los ánodos de 50%NiO fue muy similar.



**Figura 6.4:** Gráficos tipo Arrhenius de la ASR de ánodos preparados con diferentes contenidos de NiO, utilizando polvo nanoestructurado de 20GDC con área específica de 200m<sup>2</sup>/g. Temperatura de sinterizado: 1000°C

*\* Optimización de la composición de GDC*

En la Figura 6.5 se muestran los resultados obtenidos para ánodos de 10GDC y 20GDC con 60%NiO, sinterizados a 1000°C. Puede observarse que, si bien ambos ánodos presentan características muy similares, los preparados con 20GDC muestran mejores valores de ASR.

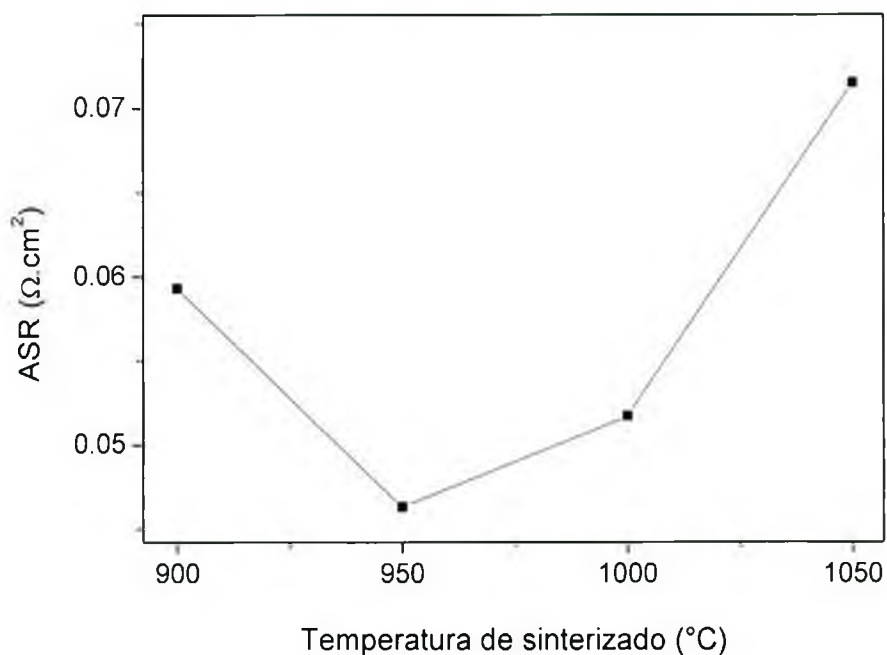


**Figura 6.5:** Gráfico tipo Arrhenius de la ASR, para ánodos preparados con 10GDC o 20GDC (ambos con área específica de 200 m<sup>2</sup>/g) y 60%NiO, sinterizados a 1000°C.

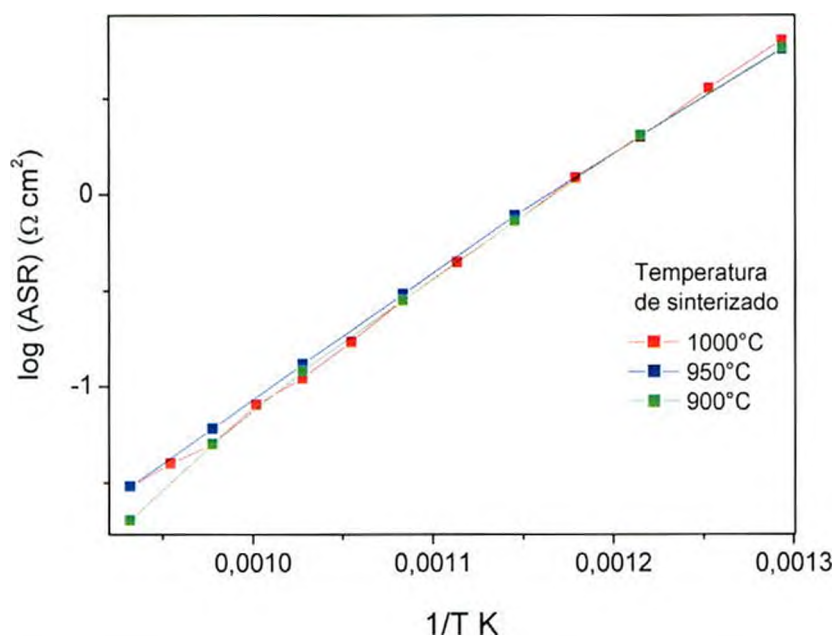
*\* Optimización de la temperatura de sinterizado y del tamaño de grano*

La preparación de ánodos nanoestructurados requiere que la temperatura de sinterizado sea relativamente baja, para evitar el crecimiento excesivo de los granos del material. Sin embargo, una temperatura demasiado baja puede proveer un mal contacto ánodo/electrolito y consecuentemente una alta resistencia de polarización.

En la Figura 6.6, se presentan los valores de ASR medidos a 750°C en ánodos preparados a partir de polvos de 20GDC con área específica de 200 m<sup>2</sup>/g con un contenido de NiO de 60% y diferentes temperaturas de sinterizado. Se puede observar que la temperatura de sinterizado óptima se encuentra en el rango de 950-1000°C. Probablemente, la alta reactividad del polvo nanoestructurado permite el sinterizado a estas bajas temperaturas. La Figura 6.7 muestra los gráficos tipo Arrhenius de las ASR obtenidas para estos ánodos.



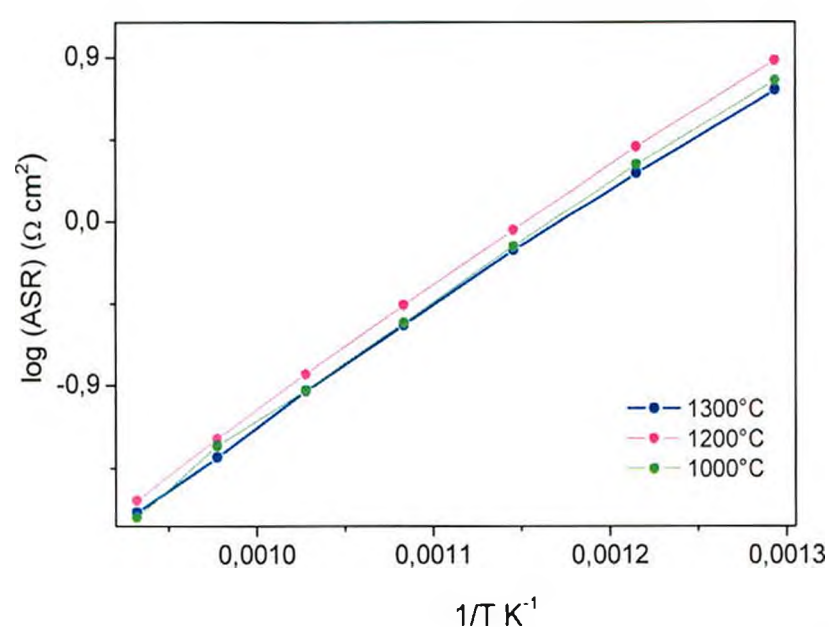
**Figura 6.6:** ARS a 750°C para ánodos preparados con 20GDC (polvo con área específica de 200 m<sup>2</sup>/g) y 60%NiO, sinterizados a diferentes temperaturas.



**Figura 6.7:** Gráficos tipo Arrhenius de la ASR para ánodos preparados con 20GDC (polvo con área específica de 200 m<sup>2</sup>/g) y 60%NiO, sinterizados a diferentes temperaturas.

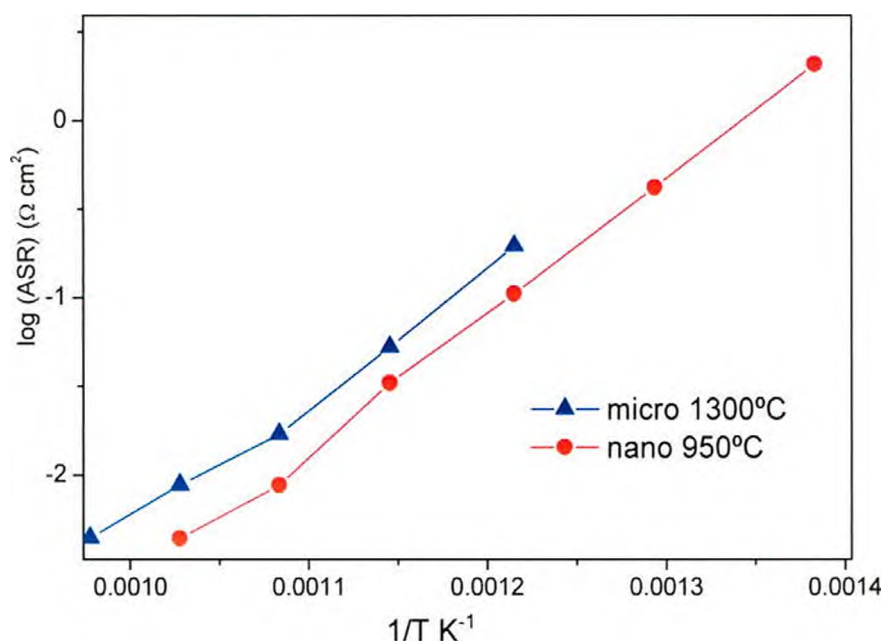
A fin de evaluar el efecto del tamaño de partícula, hemos comparado estos ánodos de 60%NiO/20GDC con tamaños de grano pequeños (sinterizados a 950°C) con ánodos de igual composición pero de mayor tamaño de grano. Estos

últimos se prepararon a partir de polvo de 20GDC de Nextech Materials de área específica 30 m<sup>2</sup>/g, utilizando el mismo procedimiento de impregnación descrito anteriormente, pero estos ánodos fueron sinterizados a 1300°C para tener un mayor crecimiento de sus granos. Se evaluaron también otras temperaturas de sinterizado, las cuales presentaron mayores ASR. La Figura 6.8 muestra los gráficos tipo Arrhenius de estos ánodos con mayor tamaño de grano.



**Figura 6.8:** Gráficos tipo Arrhenius de la ASR para ánodos de 60%Ni/20GDC preparados con polvos de área específica de 30m<sup>2</sup>/g, sinterizados a diferentes temperaturas.

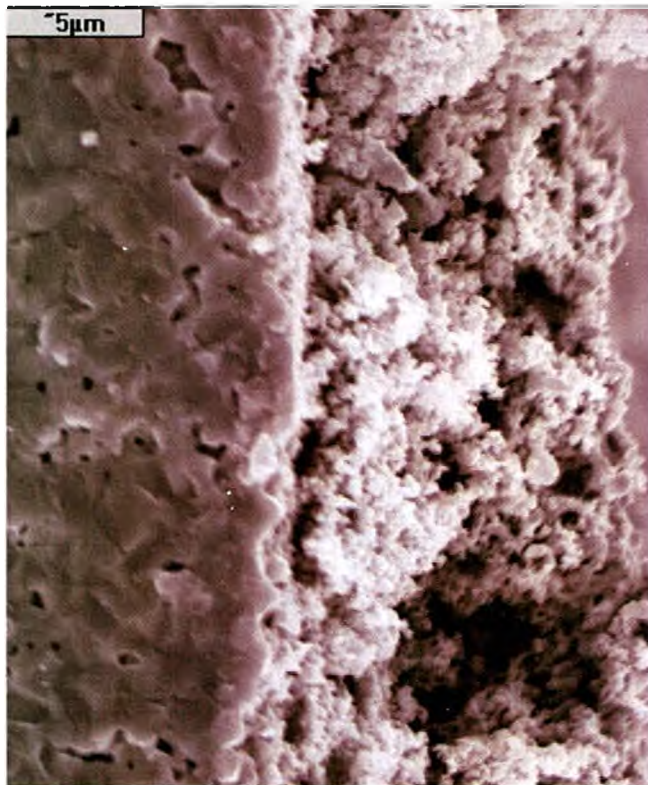
En la Figura 6.9 se muestran los gráficos de Arrhenius obtenidos para ánodos de 60%NiO/20GDC con dos tamaño de grano muy diferentes, ambos medidos en H<sub>2</sub> puro: uno de ellos preparado a partir del polvo nanoestructurado de área específica de 200 m<sup>2</sup>/g y fijado a 950°C y el otro a partir de polvo de área específica de 30 m<sup>2</sup>/g fijado a 1300°C.



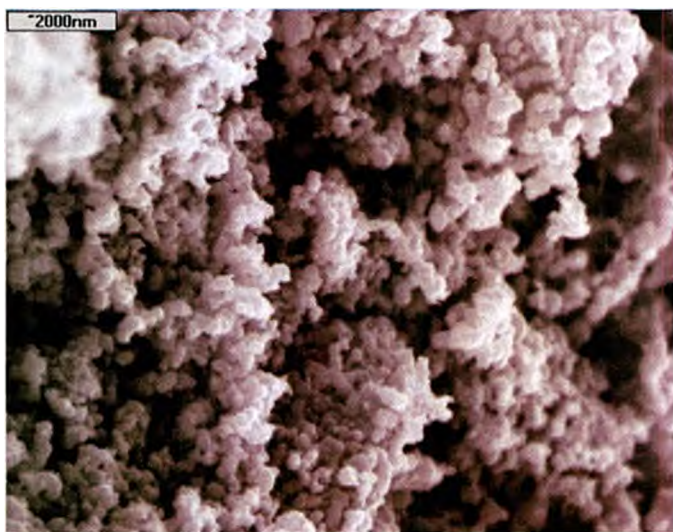
**Figura 6.9:** Comparación de la performance en  $\text{H}_2$  puro para ánodos de 60%NiO/20GDC con dos tamaños de grano muy diferentes: ● Preparado con polvo de 20GDC nanoestructurado de área específica de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  y sinterizado a  $950^\circ\text{C}$ ; ▲ Preparado con polvo de área específica de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  y sinterizado a  $1300^\circ\text{C}$ .

Puede observarse que el ánodo con 20GDC de menor tamaño de grano presentó menores valores de ASR. Los valores de ASR en atmósfera de  $\text{H}_2$  puro, a  $600^\circ\text{C}$ , fueron de  $0,03$  y  $0,06 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  para los ánodos de menor y mayor tamaño de grano, respectivamente. Estos valores son mejores que los que se encuentran en la literatura, cuyos valores típicos son del orden de  $0,20 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  para ánodos de Ni/GDC a la misma temperatura [7,8].

La Figura 6.10 muestra una micrografía SEM de la interfaz ánodo/electrolito para un ánodo de 60%NiO/20GDC preparado a partir del polvo de 20GDC nanoestructurado (área específica de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), sinterizado a  $950^\circ\text{C}$ . La Figura 6.11 muestra la zona del ánodo con mayor aumento, en la que se puede apreciar que el tamaño promedio de los granos observados es de aproximadamente  $200 \text{ nm}$ .



**Figura 6.10:** Micrografía SEM de la interfaz electrolito/ánodo. Electrolito: 20GDC, sinterizado a 1450°C. Ánodo: 60%NiO/20GDC nanoestructurado, sinterizado a 950°C.



**Figura 6.11:** Micrografía SEM del ánodo de 60%NiO/20GDC de la micrografía anterior, observado con mayor aumento.

Por lo tanto, estos estudios preliminares indican un aumento de la performance de ánodos nanoestructurados en la fase GDC frente a ánodos de tamaños de grano convencionales. Probablemente, tanto el aumento del área de

contacto con el gas por la mayor área específica de la fase cerámica de GDC como una mayor conductividad iónica de dicha fase sean responsables de esta mejor performance. Un ajuste más fino de los datos de EIS puede proporcionar información detallada de los procesos que dominan la reacción de electrodo en estos ánodos. Éste es un trabajo a futuro muy importante, ya que podría permitir el desarrollo de nuevos ánodos de alta performance.

En futuras investigaciones se probarán estos ánodos en SOFCs de pequeñas dimensiones con estos mismos electrolitos y cátodos compatibles. Además, se propone evaluar estos ánodos en metano u otros hidrocarburos.

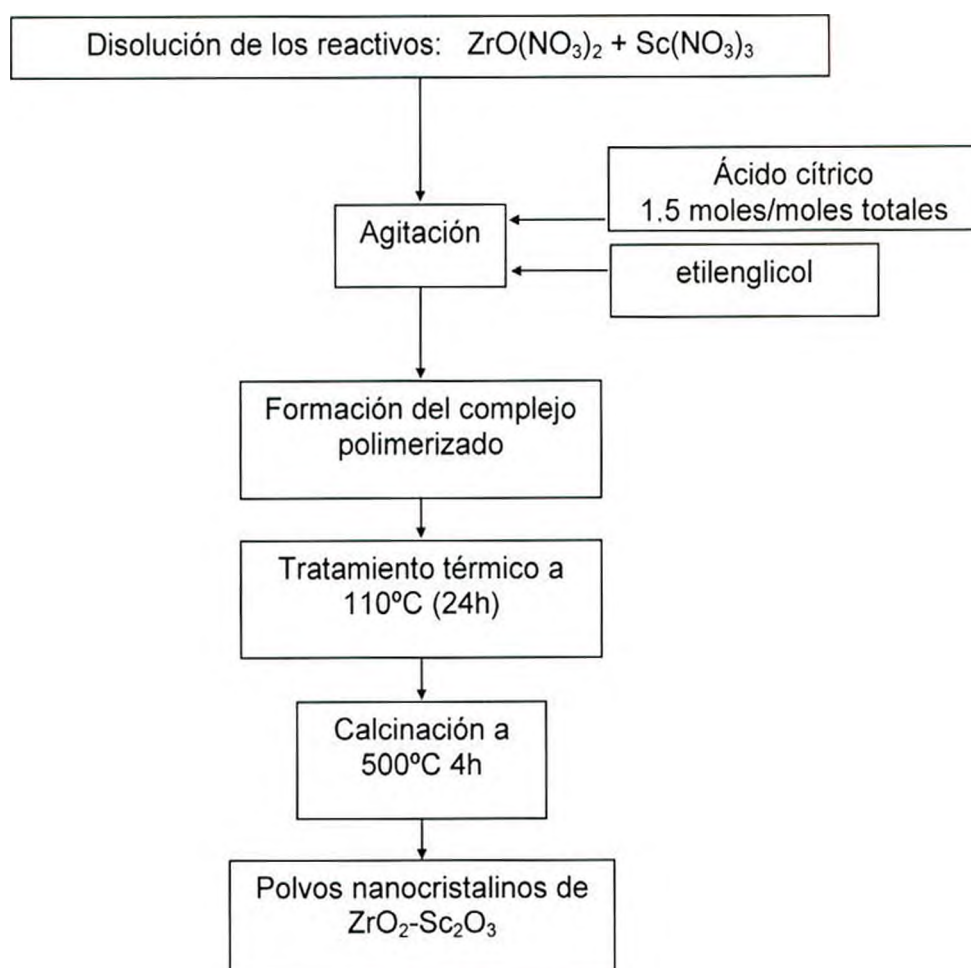
## **6.2 Comparación de dos métodos de preparación de electrolitos de $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$**

### **6.2.1 Descripción experimental**

Se compararon las propiedades de sinterizados de polvos nanocristalinos de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sintetizados por los métodos de gelificación-combustión, con lisina como combustible (método utilizado a lo largo de esta tesis), y de liquid-mix. Para ambas rutas se utilizaron como materias primas nitratos de circonilo y de escandio  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  ( $X \approx 2$ ; Alpha Aesar, 99,9%) y  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  ( $X \approx 3$ ; Stanford Materials; 99,99%).

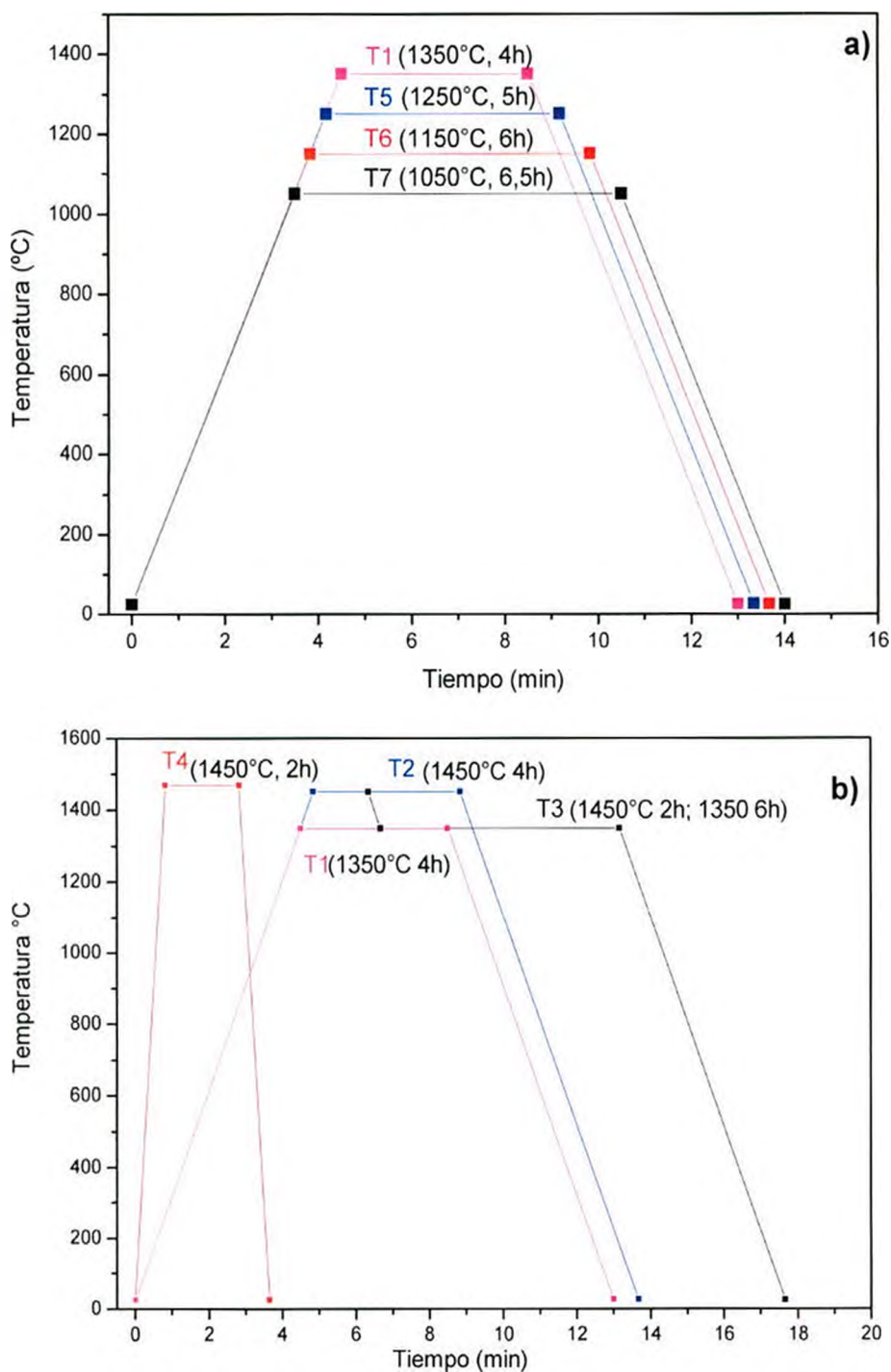
Para el método de liquid-mix, los nitratos de los metales fueron inicialmente disueltos en agua destilada. Manteniendo la solución en agitación, se agregó ácido cítrico en una relación molar metal/ácido igual a 1,5. Se formó inmediatamente un gel blanco, al cual se adicionó 0,1 ml de etilenglicol. Para propiciar la disolución de los metales se utilizó 1 ml de  $\text{HNO}_3$ .

El líquido viscoso fue evaporado y concentrado en placa calefactora hasta la formación de un gel cristalino homogéneo que es posteriormente llevado a una mufla a  $110^\circ\text{C}$  durante 24 horas. La resina sólida formada fue tratada en un horno a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . El procedimiento seguido para este método se muestra en el diagrama de la Figura 6.12.



**Figura 6.12:** Esquema del proceso de obtención de polvos nanoestructurados por el método de liquid-mix.

Los polvos sintetizados por ambas rutas fueron molidos en etanol en un molino de bolas a 650 rpm durante 2 horas para desaglomerar los agregados de mayor tamaño. Posteriormente, fueron prensados en forma uniaxial obteniéndose pastillas cilíndricas de 8 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor. En todos los casos se utilizó una presión de compactación de 500 MPa. El sinterizado se llevó a cabo en un horno de alta temperatura tipo tubular y se utilizaron temperaturas entre 950 y 1450°C con diferentes tiempos de tratamiento.



**Figura 6.13:** Programas de sinterizado utilizados para polvos obtenidos por los métodos de liquid-mix (a) y gelificación-combustión (b).

Los programas de sinterizado utilizados se esquematizan en la Figura 6.13 para los polvos obtenidos por el método de liquid-mix (a) y por gelificación-combustión nitrato-lisina (b). Las rampas de calentamiento fueron de  $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  para los tratamientos T1, T2, T3, T5, T6 y T7 y de  $30^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  para el tratamiento T4. El tratamiento T1 fue utilizado en ambos tipos de polvos, el cual consistió en

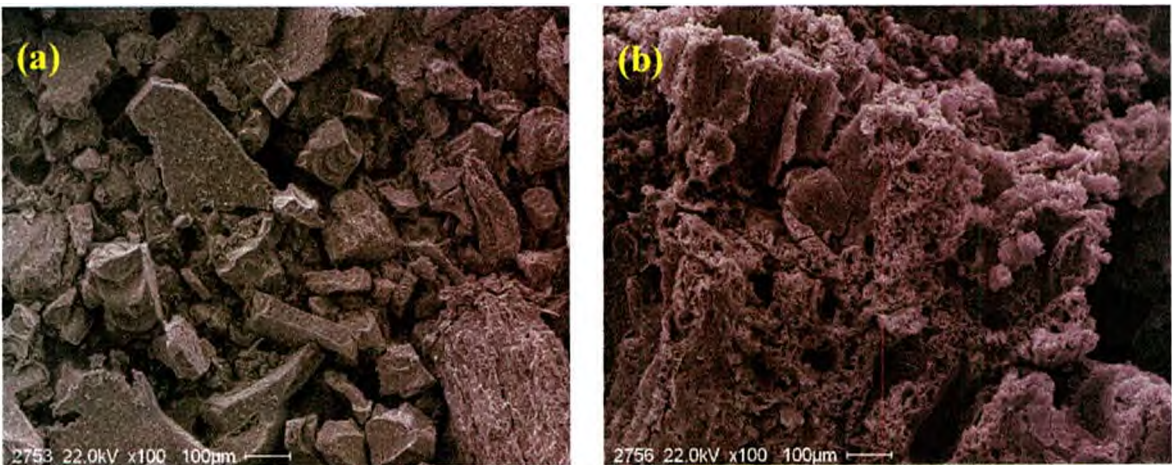
un tratamiento a 1350°C durante 4 horas. Para los polvos obtenidos por el método de liquid-mix, se utilizaron además los tratamientos T2 (1450°C durante 4h), T3 que consistió en dos pasos de sinterizado (1450°C durante 1h y 1350°C durante 6h) y T4 (1450°C durante 2h). En el caso de los polvos obtenidos por gelificación-combustión, además del tratamiento T1, se utilizaron los tratamientos T5 (1250°C durante 5h), T6 (1150°C durante 6h) y T7 (1050°C durante 6,5h).

La caracterización de los polvos y cerámicos obtenidos se llevó a cabo por las técnicas de XPD (con difractómetro convencional), SEM y mediciones de área específica BET, en forma similar a lo descrito en la Sección 5.5.

### 6.2.2 Resultados y discusión

En ambos polvos se observó la retención de la fase cúbica o la forma  $t''$  de la fase tetragonal, que son difíciles de distinguir por difracción de rayos X convencional. El tamaño medio de cristalita fue de 9 nm para el polvo obtenido por gelificación-combustión y de 5 nm para el sintetizado por el método de liquid-mix. Las áreas específicas fueron de  $(13,4 \pm 0,2) \text{ m}^2/\text{g}$  y  $(20,1 \pm 0,3) \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente.

En la Figura 6.14 pueden observarse las imágenes SEM para los polvos obtenidos por ambos métodos de síntesis, donde pueden apreciarse diferencias en la morfología. Mientras que las partículas del polvo obtenido por liquid-mix presentan diferentes tamaños y formas, las partículas obtenidas por gelificación-combustión son más uniformes y presentan una alta porosidad.



**Figura 6.14:** Micrografía SEM de polvos de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  obtenidos por: a) liquid-mix; b) gelificación-combustión.

Los cerámicos preparados con ambos polvos precursores presentaron difractogramas de rayos X similares, correspondiente a una mezcla de fases tetragonal y cúbica. Esta última fue la fase mayoritaria en ambos casos.

La Tabla 6.1 expone las densidades de los cerámicos obtenidos a partir de ambos polvos con diferentes tratamientos térmicos. A partir de los polvos sintetizados por gelificación-combustión se obtuvieron altas densidades (entre 92 y 96% respecto de la densidad teórica) bajo las diferentes condiciones de sinterizado estudiadas, aún a temperaturas tan bajas como 1050°C. Por otra parte, a pesar de la etapa de molienda utilizada para romper los agregados, el polvo obtenido por el método de liquid-mix no proporcionó densidades mayores a (82±1)%, aún a las temperaturas de sinterizado más elevadas.

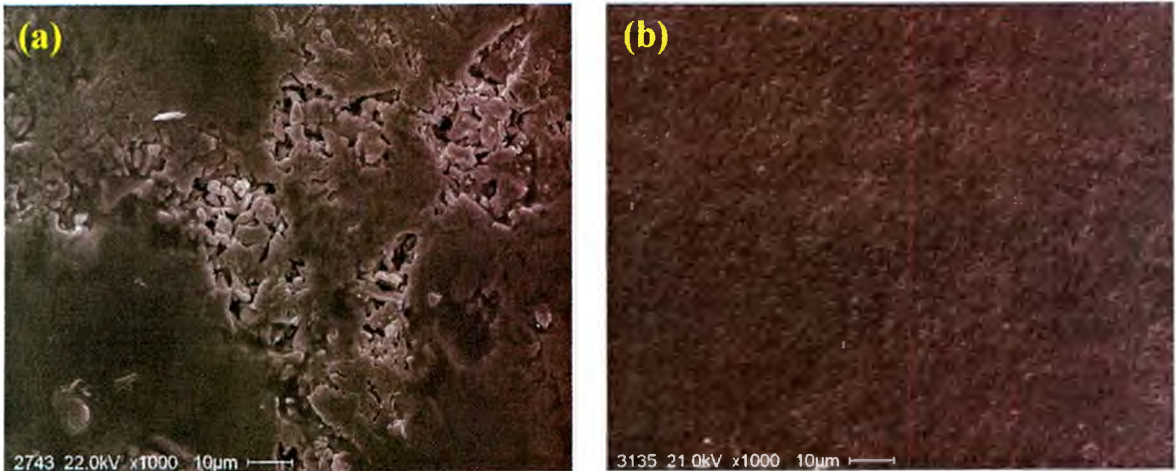
**Tabla 6.1:** Densidades relativas de los cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  obtenidos a partir de los polvos sintetizados por gelificación-combustión o liquid-mix.

| Método de síntesis      | Tratamiento térmico | Densidad relativa |
|-------------------------|---------------------|-------------------|
| Gelificación-combustión | T1                  | 96(1)             |
| Gelificación-combustión | T5                  | 94(1)             |
| Gelificación-combustión | T6                  | 93(1)             |
| Gelificación-combustión | T7                  | 92(1)             |
| Liquid-mix              | T1                  | 69(1)             |
| Liquid-mix              | T2                  | 74(1)             |
| Liquid-mix              | T3                  | 82(1)             |
| Liquid-mix              | T4                  | 67(1)             |

En la Figura 6.15 se comparan micrografías SEM de cerámicos preparados a partir de ambos polvos. Puede percibirse que el cerámico obtenido a partir de polvos sintetizados por gelificación-combustión presenta muy pocos poros distribuidos a través del material, mientras que el cerámico preparado con el polvo sintetizado por liquid-mix se observan regiones altamente porosas.

Por lo tanto, si bien el polvo obtenido por liquid-mix resultó de menor tamaño medio de cristalita y mayor área específica, su sinterabilidad resultó menor a la de los polvos sintetizados por gelificación-combustión. Probablemente esta baja sinterabilidad se deba a que este polvo presentó una distribución más heterogénea de tamaños de aglomerados. Por otra parte, el método de

gelificación-combustión permitió obtener cerámicos de alta densidad a temperaturas de sinterizado superiores a 1050°C



**Figura 6.15:** Micrografía SEM de cerámicos sinterizados siguiendo el tratamiento T1 (1350°C, 4h) a partir de polvos de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sintetizados por: a) liquid-mix y b) gelificación-combustión.

### 6.3 Estudios in-situ de transiciones de fases en soluciones sólidas nanoestructuradas de $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$ por S-XPD con radiación de alta energía

#### 6.3.1 Descripción experimental

En la Sección 3.4, se presentó un estudio de transiciones de fases en soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  que se estudiaron siguiendo picos característicos de las fases cúbica,  $\beta$  y  $\gamma$ . En esas experiencias, realizadas en la línea XPD del LNLS, no fue posible medir el difractograma completo durante el calentamiento o enfriamiento debido a las condiciones operativas de dicha línea y a las limitaciones en la energía de la radiación incidente. En cambio, si se realiza un estudio a altas energías y se colectan los datos en un “image-plate”, es posible realizar estudios cinéticos tomando difractogramas completos en pocos minutos. Este tipo de experiencias son cada vez más frecuentes en sincrotrones de última generación y fueron propuestas por nuestro grupo de trabajo para el nuevo anillo que se está planificando construir en Campinas, Brasil (el LNLS-2) [9].

Gracias a una colaboración con el Dr. Leopoldo Suescun de la Universidad de la República, Montevideo, fue posible realizar este tipo de experiencias en la línea X7B del National Synchrotron Light Source (NSLS) del Brookhaven National Laboratory (Upton, Estados Unidos). Se analizaron polvos de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  calcinados a  $650^\circ\text{C}$ , los cuales fueron sometidos a distintos tratamientos de calentamiento y enfriamiento variando la temperatura final del tratamiento para analizar el efecto del tamaño de cristalita en las transiciones de fase utilizando una única muestra.

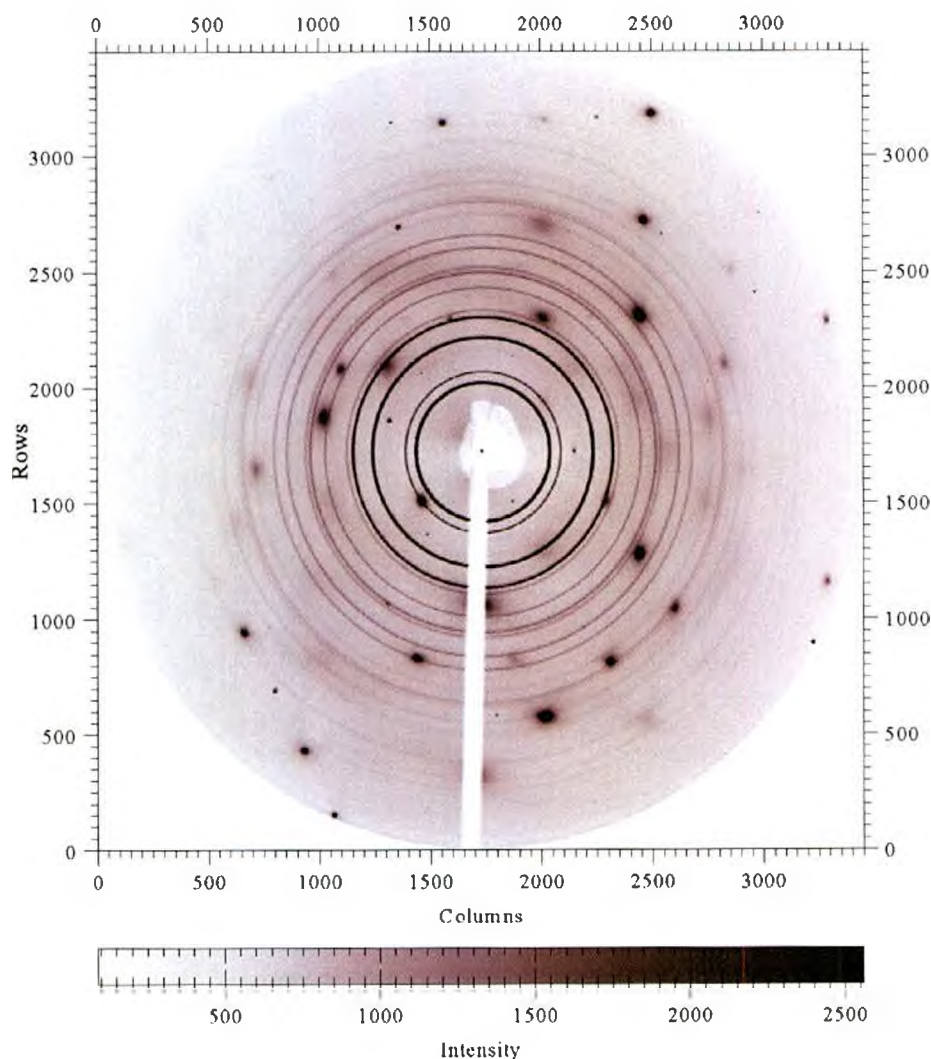
Se utilizó el montaje que se esquematiza en la Figura 6.16, con la muestra colocada en un capilar de zafiro, el cual es enrollado por el elemento calefactor. Este sistema permite un calentamiento homogéneo de la muestra, particularmente si se tiene en cuenta la pequeña región central que es iluminada por la radiación incidente. Gracias a la alta energía utilizada en estos experimentos (aproximadamente 39 keV, longitud de onda de  $0,3184 \text{ \AA}$ ), los conos de difracción producidos por la muestra policristalina se concentraron en ángulos  $2\theta$  relativamente bajos, lo cual permitió registrar todo el difractograma en un detector bidimensional del tipo "image-plate". El mismo se obtiene integrando la información de los anillos formados por los cortes de los conos de difracción en el image-plate. De esta manera, se logró tomar datos cada 3 minutos, incluyendo el tiempo de adquisición de datos y el necesario para almacenar la información y estar en condiciones de adquirir una nueva imagen.



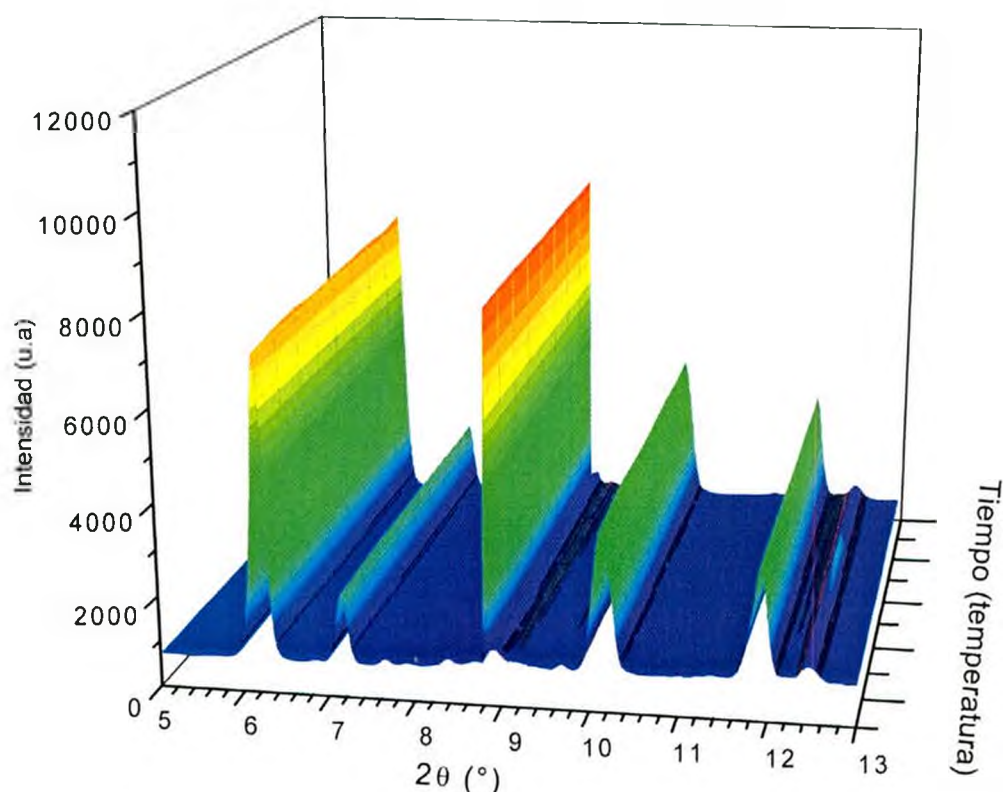
**Figura 6.16:** Esquema del montaje utilizado para las experiencias para estudios in-situ de transiciones de fases a alta temperatura en la línea X7B del NSLS en el Brookhaven National Laboratory (Upton, Estados Unidos).

### 6.3.2 Análisis de datos y resultados preliminares

En la Figura 6.17 se muestra como ejemplo una de las imágenes obtenidas. Los anillos corresponden a los cortes de los conos de difracción producidos por la muestra policristalina, mientras que los puntos intensos corresponden al capilar de zafiro, los cuales deben ser eliminados para integrar la información de los anillos y construir cada difractograma. La Figura 6.18 muestra una secuencia de difractogramas obtenidos con una rampa de calentamiento de 5°C/min, hasta una temperatura máxima de 950°C.

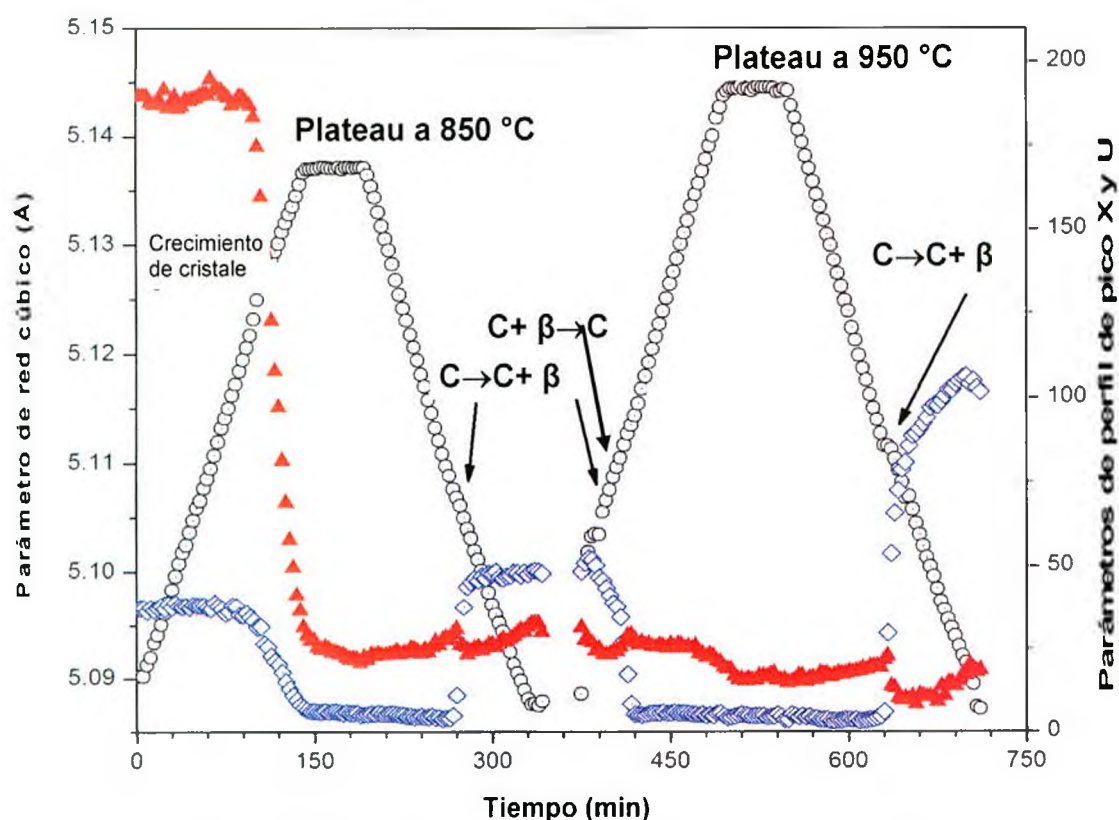


**Figura 6.17:** Ejemplo de las imágenes obtenidas en las experiencias in-situ de S-XPD en nanopulvos de  $\text{ZrO}_2$ -10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en la línea X7B del NSLS, Brookhaven National Laboratory (Upton, Estados Unidos).



**Figura 6.18:** Secuencia de difractogramas obtenidos en calentamiento integrando imágenes similares a las de la Figura 6.17.

El análisis de los datos obtenidos aún se encuentra en proceso. Se está siguiendo una estrategia de refinamiento de Rietveld secuencial, es decir que se refina simultáneamente cientos de difractogramas con un mismo modelo estructural. Las variaciones encontradas en los factores de acuerdo o en los parámetros cristalográficos o del perfil de los picos de difracción permiten obtener información de las transiciones de fases. Por ejemplo, la Figura 6.19 muestra los resultados obtenidos luego del ajuste de difractogramas obtenidos en dos ciclos de enfriamiento y calentamiento, el primero hasta 850°C y el segundo hasta 950°C. Se puede observar que, debido al crecimiento del tamaño de cristallita en los ciclos de calentamiento, se detectan transiciones de fases que se relacionan con la aparición de la fase  $\beta$ . Estos resultados están en acuerdo con los presentados en la Sección 3.4, que fueron obtenidos a partir del análisis de unos pocos picos de Bragg.



**Figura 6.19:** Resultados obtenidos a partir del refinamiento secuencial de difractogramas medidos en calentamiento y enfriamiento (rampa de 5°C/min) hasta 850 y 950°C utilizando un modelo de una única fase cúbica. Círculos  $\circ$ : parámetro de red cúbico; rombos azules  $\diamond$ : ancho lorenciano de los picos de Bragg (relacionado con el tamaño medio de cristalita); triángulos rojos,  $\blacktriangle$ : ancho gaussiano. Se detectan las transiciones de fase relacionadas con la aparición de la fase  $\beta$  al crecer el tamaño de cristalita.

A futuro, se planea continuar el análisis de estos estudios in-situ y realizar nuevas experiencias para otras composiciones, a fin de comprender mejor la influencia del tamaño de cristalita en el diagrama de fases de este sistema.

## 6.4 Referencias bibliográficas

- 1- J. C. Ruiz Morales, J. C. Vázquez, D. Marrero López, J. Peña Martínez, D. Pérez Coll, P. Núñez, C. Savaniu, S. Rodríguez Placeres, V.I. Dorta Martín, B. Vallesteros, "Pilas de Combustible de óxido sólido (SOFC)", Centro de la cultura popular canaria, Tenerife (2008).
- 2- A. Lashtabeg, S.J. Skinner, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 3161 (2006).

- 3- S.P. Jiang, Y.Y. Duan, J.G. Love, *Journal of Electrochemical Society*, **149**, A1175 (2002).
- 4- M.G. Bellino, D.G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, *Advanced Functional Materials*, **16**, 107 (2006).
- 5- N.Q. Minh, T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier, Amsterdam (1995).
- 6- C. Suna, U. Stimming, *Journal of Power Sources*, **171**, 247 (2007).
- 7- S. Zha, W. Rauch, M. Liu, *Solid State Ionics*, **166**, 241 (2004).
- 8- J.C. Chen, C.L. Chang, C.S. Hsu, B.H. Hwang, *Materials Research Bulletin*, **42**, 1674 (2007).
- 9- P.M. Abdala, D.G. Lamas, A.F. Craievich, L. Suescun, *2<sup>nd</sup> Workshop LNLS-2 New Source: Scientific Case*, Campinas, Brasil (2009).

# *Capítulo 7*

---

## **Conclusiones**

---

Esta tesis doctoral se enmarcó en el estudio de electrolitos sólidos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  para IT-SOFCs. Si bien estos materiales presentan una elevada conductividad a alta temperatura, en enfriamiento se observa un descenso significativo de la misma, al mismo tiempo que un cambio importante de volumen debido a una transformación de la fase cúbica en fases de estructura romboédrica. Para que el empleo de estos electrolitos en dispositivos sea viable es necesario resolver este inconveniente.

Como posible solución a este problema tecnológico, en esta tesis se demostró que es factible la supresión de estas transformaciones en materiales nanoestructurados y de grano submicrométrico. El efecto del tamaño de cristalita o grano permite la retención de fases metaestables, cuyas propiedades de conducción iónica son superiores a las de las fases estables del sistema. Esto muestra que el diagrama de fases depende fuertemente del tamaño de cristalita.

Para estudiar la influencia del tamaño de cristalita en el diagrama de fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , hemos investigado las fases presentes en soluciones sólidas nanoestructuradas sometidas a distintos tratamientos térmicos. Determinamos los límites en composición entre dichas fases a temperatura ambiente y analizamos las transiciones en temperatura, observándose que las transiciones de fases de los materiales nanoestructurados analizados en esta tesis son completamente distintas a las esperadas según el diagrama de fases de equilibrio más aceptado en la literatura para este sistema. La propuesta de un diagrama de fases para soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  es un aporte original de este trabajo. Por otra parte, el estudio de la evolución de las fases con el tamaño de cristalita nos permitió determinar un tamaño crítico para la retención de las fases metaestables.

Dado que el electrolito de una SOFC debe poseer alta densidad, hemos considerado en este caso la influencia de las tensiones internas originadas en el material. Demostramos que, en el caso de cerámicos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  de alta densidad, la creación de tensiones internas permite aumentar el tamaño crítico para la retención de las fases metaestables en comparación con el determinado para los polvos. De esta manera, fue posible suprimir la transformación de fase indeseable en materiales tratados a temperaturas suficientes para lograr una adecuada densificación (superior al 94%) y con un tamaño de grano suficientemente pequeño.

Por otra parte, se observó un incremento en la conductividad iónica de los materiales de grano submicrométrico con respecto a los cerámicos convencionales de tamaño de grano micrométrico, lo cual se puede atribuir al aumento de la difusividad de iones  $O^{2-}$  por los bordes de grano y al importante crecimiento de la fracción en volumen ocupada por los bordes de grano.

En cuanto a la preparación de estos materiales, hemos aplicado con éxito el método de gelificación-combustión para la obtención de polvos nanocristalinos de  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ . Este método permite producir polvos de alta homogeneidad en composición y excelentes propiedades de sinterizado, lo cual es importante para obtener cerámicos con buenas propiedades eléctricas a temperaturas moderadas.

Las principales conclusiones de esta tesis son las siguientes:

- El método de gelificación-combustión, utilizando lisina como combustible orgánico, permitió obtener polvos nanoestructurados de  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$  de alta homogeneidad en el rango de composición de  $ZrO_2$ -1 a 14 %molar  $Sc_2O_3$ .
- Se estudió en detalle la vinculación entre la estructura cristalina y el tamaño de cristalita en estos polvos. La caracterización estructural de dichos polvos por medio de difracción de rayos X con radiación sincrotrón y espectroscopía Raman permitió determinar que los mismos retienen fases metaestables usualmente observadas en sistemas basados en  $ZrO_2$ . A través de estas técnicas, se logró discriminar con éxito las formas metaestables de la estructura tetragonal,  $t'$  y  $t''$ , y la fase cúbica, también retenida en forma metaestable en los polvos nanoestructurados.
- Se estudiaron polvos nanoestructurados de dos tamaños promedio de cristalita diferentes: 10 y 25 nm, calcinados a 650 y 850°C, respectivamente. Mediante el método de Rietveld se determinaron los parámetros estructurales de dichos polvos, encontrándose que los mismos dependen del tamaño de cristalita promedio. En ambos casos se observó que entre  $ZrO_2$ -1 y 9 %molar  $Sc_2O_3$  se observa la forma  $t'$  de la fase tetragonal, entre 9 y 12 %molar  $Sc_2O_3$  la forma  $t''$  y entre 12 y 14 %molar  $Sc_2O_3$  la fase cúbica. Es importante destacar que en estos polvos nanoestructurados, se evitó la aparición de las fases romboédricas,  $\beta$  y  $\gamma$ , y de la fase monoclinica, lo cual es atribuido al efecto del tamaño de cristalita y a la alta homogeneidad en composición de los polvos obtenidos por gelificación-combustión.

- Los experimentos de difracción de rayos X con radiación sincrotrón a alta temperatura permitieron determinar transiciones de fases  $t' \leftrightarrow t''$  en soluciones sólidas de  $\text{ZrO}_2$ -8% molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $t'' \leftrightarrow$  cúbica en  $\text{ZrO}_2$ -10 y 11% molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con tamaño promedio de cristalita de aproximadamente 25 nm. A partir de estos estudios se propuso un diagrama de fases metaestables para soluciones sólidas nanoestructuradas de  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$  con este tamaño de cristalita.

- Para composiciones de  $\text{ZrO}_2$ -10, 12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , se estudió la evolución del contenido de fases metaestables al aumentar el tamaño de cristalitas entre 10 y 100 nm. Utilizando el método de Rietveld fue posible cuantificar las fases presentes y relacionar sus concentraciones con el tamaño de cristalita de los polvos. Con esta información, se construyó un diagrama tridimensional que contiene como variables: el contenido de fases, la composición y el tamaño de cristalita. Además, se determinó un tamaño crítico para la retención de la fase  $t''$  o cúbica de aproximadamente 35 nm.

- Se investigó la influencia del tamaño de cristalita (entre 35 a 100 nm) en la temperatura de las transformaciones  $\beta \leftrightarrow c/t''$  y  $\gamma \leftrightarrow c$  en  $\text{ZrO}_2$ -10,12 y 14 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Estas temperaturas disminuyen con el tamaño de cristalita siguiendo una ley lineal con  $1/D$ .

- Por otra parte, el estudio del orden atómico local mediante espectroscopía de absorción de rayos X en los polvos de  $\text{ZrO}_2$ -1 a 13 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  reveló que tanto la estructura tetragonal como la cúbica presentan diferencias respecto del orden a largo alcance determinado mediante difracción de rayos X. Se observa que existe un desorden estructural de los átomos de oxígeno en ambas estructuras.

- En cuanto a la fabricación de cerámicos densos, los polvos sintetizados por gelificación-combustión nitrato-lisina presentaron excelente sinterabilidad, permitiendo lograr altas densidades a temperaturas tan bajas como 1100°C y la obtención de cerámicos con tamaños de granos submicrométricos. Se evaluaron también otras rutas del método de gelificación-combustión, utilizando glicina y alanina, las cuales presentaron una sinterabilidad similar.

- Se estudiaron las fases presentes en cerámicos sinterizados a baja temperatura mediante difracción de rayos X con radiación sincrotrón y se las relacionó con las propiedades eléctricas estudiadas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. Los cerámicos estudiados, de composición  $\text{ZrO}_2$ -8, 9

y 10% molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y de granos submicrométricos, fueron sinterizados a temperaturas entre 1100 y 1300°C.

- Los cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  presentaron la fase cúbica y dos formas de la fase tetragonal: una de alto cociente axial conocida (forma t) y otra de menor cociente axial conocida (forma t'). No se observó presencia de fases romboédricas ni monoclinica en estos cerámicos.

- Se propuso un mecanismo de supresión de la fase  $\beta$  en cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -9 y 10 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  por un efecto conjunto del tamaño de grano y la presencia de tensiones originadas por la alta densidad de los materiales obtenidos. Este mecanismo se comparó con el mecanismo de retención mediante el agregado de un co-dopante, que se encuentra en la literatura. Para ello se obtuvieron cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -9 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -1 %molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mediante el método de gelificación-combustión y sinterizado a las mismas temperaturas.

- Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica de estos cerámicos mostraron resultados similares para los cerámicos en los que se suprimió la fase  $\beta$  por tamaño + tensiones y por agregado de co-dopante. Además, es interesante mencionar que presentaron mayor conductividad iónica que los cerámicos de  $\text{ZrO}_2$ -8 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , que no presentan fase romboédrica por su menor contenido de dopante. Los materiales anteriores también se compararon con cerámicos de fase  $\beta$  preparados a partir de un polvo comercial, los cuales presentaron una caída muy importante de la conductividad iónica cuando se produce la transformación  $c \rightarrow \beta$ .

- Se analizó el transporte iónico en electrolitos de  $\text{ZrO}_2$ -6 %molar  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  de grano submicrométrico y bajo contenido de impurezas (verificado por ICP-OES y XRF). La ausencia de impurezas, principalmente  $\text{SiO}_2$ , se cuidó especialmente para esta parte del trabajo dado que modifican fuertemente el transporte iónico de borde de grano. Los experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica revelaron un incremento en la conductividad iónica en los materiales de grano submicrométrico con respecto a aquéllos con estructura microcristalina convencional, lo cual puede ser atribuido a un aumento en el transporte iónico por los bordes de grano. A partir del análisis de los diagramas de impedancia, y aplicando el modelo de capas de ladrillos, se determinó que el material de grano submicrométrico presenta importantes diferencias en los

mecanismos de transporte: se observó un notorio aumento de la frecuencia característica del proceso por borde de grano, un aumento de la conductividad específica por borde de grano y una leve disminución de la conductividad de volumen. Además, se determinó que se produce un importante aumento del espesor de borde de grano eléctrico y de la fracción ocupada por los mismos (ambos calculados a partir de datos eléctricos). Estos resultados sugieren que podría producirse un mayor aumento de la conductividad iónica de reducirse aún más el tamaño de grano.

## Apéndice 1

### Principios básicos del método de Rietveld

El método de Rietveld (propuesto por H. Rietveld en 1967) se concibió inicialmente para ajustar estructuras cristalinas a partir de los datos de polvo obtenidos mediante la difracción de neutrones. Posteriormente, el método se ha modificado para tratar un amplio espectro de problemas con datos de difracción de rayos X experimentales y también para el análisis de ambos datos combinados.

Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con alta precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya fuerte superposición de los picos de difracción, etc.

Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son *Fullprof*, *DBWS*, *GSAS* y *Rietan*, entre otros. En este trabajo se utilizó el programa *Fullprof*, desarrollado por J. Rodríguez-Carvajal.

El refinamiento de una estructura cristalina mediante el método Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado a partir de la teoría de la difracción de rayos X o de neutrones utilizando un modelo estructural aproximado y funciones adecuadas para describir el perfil de los picos de Bragg. Es decir, este método permite representar un patrón de difracción de rayos X experimental a partir de un modelo estructural basado en las posiciones atómicas aproximadas y de un modelo no-estructural que tiene en cuenta las contribuciones individuales de los perfiles de las líneas de difracción en términos de funciones analíticas. Ambos modelos son importantes para alcanzar una óptima representación del patrón observado. La intensidad total de las reflexiones de Bragg y sus posiciones están determinadas, en una primera aproximación, por el modelo estructural, pero el perfil de las líneas (el modelo no-estructural) depende de la geometría del equipo y de la microestructura y de otras propiedades de la muestra.

Este método no utiliza las intensidades integradas de picos de difracción, sino que usa todo el difractograma, resolviendo de esta manera el problema del solapamiento de picos.

La función a minimizar,  $S_y$ , es:

$$S_y = \sum_i w_i |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|^2 \quad (A1.1)$$

donde  $y_{i(obs)}$  e  $y_{i(calc)}$  son las intensidades observada y calculada, respectivamente, del punto  $i$ -ésimo del conjunto de datos, y  $w_i$  es el peso asignado a cada punto.

Son necesarios dos tipos de datos para la obtención de las intensidades calculadas: parámetros estructurales de las diferentes fases presentes a la muestra y los denominados parámetros globales.

Los parámetros estructurales (parámetros de red, grupo espacial, posiciones atómicas, factores de agitación térmica, factores de ocupación, etc.) permiten el cálculo de las intensidades de las distintas reflexiones.

Los parámetros globales afectan a todo el difractograma y permiten la distribución de las intensidades de las reflexiones en cada punto. Los principales parámetros globales que hacen falta considerar son: (1) los factores de escala, (2) parámetros del fondo, (3) desplazamiento del cero, (4) parámetros para describir la forma de los picos, (5) desplazamiento de la muestra, etc.

Durante el refinamiento, los parámetros estructurales y los globales se optimizan mediante un procedimiento de mínimos cuadrados hasta llegar al mejor ajuste posible.

La intensidad calculada  $y_{i(calc)}$  para cada punto  $2\theta_i$ , correspondiente a la fase  $\alpha$  se obtiene como la suma de las contribuciones de todas las reflexiones  $k$  en este punto  $i$ -ésimo del difractograma y las contribuciones del fondo del difractograma en este punto:

$$y_{i(calc)} = b_i + S_\alpha \sum_k m_k |F_k|^2 h(2\theta_i - 2\theta_k) LP(2\theta_k) P_k \quad (A1.2)$$

donde  $b_i$  es la contribución del fondo del difractograma;  $S_\alpha$  es el factor de escala de la fase pura  $\alpha$  estudiada;  $k$  representa los índices de Miller para una reflexión dada;  $m_k$  es la multiplicidad de la reflexión  $k$ ;  $h(2\theta_i - 2\theta_k)$  es la función del perfil de la reflexión;  $LP(2\theta_k)$  contiene los factores de corrección de Lorentz y polarización;  $P_k$  es una función que puede corregir la orientación preferencial y otros efectos y  $F_k$  es el factor de estructura para la reflexión  $k$ -ésima.

Es importante evaluar la "bondad" de un ajuste o poder comparar ajustes logrados con distintos modelos y para ello se han definido distintos factores. Los

más utilizados son el “factor-R de acuerdo pesado”  $R_{wp}$ , el “factor-R de acuerdo”  $R_p$ .

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{A1.3}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum_i y_{i(obs)}} \tag{A1.4}$$

El parámetro  $R_{wp}$  es posiblemente el más utilizado y el que tiene más significado matemático, ya que su cociente es la cantidad que minimiza el algoritmo y orienta sobre la marcha del afinamiento. Es muy importante tener en consideración la evolución de  $R_{wp}$  en el transcurso del refinamiento, porque su variación nos puede indicar si las mejoras producidas al introducir nuevos parámetros globales en el refinamiento son significativas. Idealmente, el valor del parámetro  $R_{wp}$  se habría de aproximar al factor estadístico esperado,  $R_{exp}$ , que se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$R_{exp} = \left[ \frac{N - P}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{A1.5}$$

donde N es el número de observaciones independientes y P el nombre de parámetros refinados.

El cociente entre  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$  define otro índice de acuerdo  $\chi^2$  denominado también “bondad del ajuste” (en inglés ‘goodness-of-fit’):

$$\chi^2 = \left[ R_{wp} / R_e \right]^2 \tag{A1.6}$$

Para un caso ideal,  $\chi^2$  debería llegar a un valor cercano a 1.

### **Análisis cuantitativo**

El análisis de Rietveld permite avaluar la concentración de las distintas fases cuando la muestra es una mezcla de diferentes fases cristalinas. El método se basa en ajustar el perfil observado a un perfil y fondo calculado. Se obtiene

información cuantitativa de cada fase en la muestra ajustando el factor de escala de cada una. La fracción en peso de las diferentes fases componentes se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_{j=1}^n S_j(ZMV)_j} \tag{A1.7}$$

donde  $W_i$  es la fracción en peso de la fase "i" en una mezcla de n fases,  $S_i$  es el factor de escala de la fase "i" obtenido mediante el ajuste, Z es el número de fórmulas unitarias por celda unidad, M es la masa de la fórmula unitaria y V el volumen de la celda unidad.

La sumatoria de la ecuación A1.7 representa indirectamente el área de todo el espectro medido, y por tanto la suma de las  $W_i$  de las fases consideradas en el ajuste es igual a la unidad.

La principal ventaja del uso del método de Rietveld para análisis cuantitativo es que se analiza un único difractograma, el que corresponde a la muestra de interés, y no hace falta medir muestras de las fases puras como en otros métodos de análisis. Además tiene una gran precisión, ya que los factores de escala son parámetros globales que normalmente tienen un bajo error relativo.

El análisis cuantitativo de las fases mediante el método Rietveld tiene las siguientes limitaciones: (1) sólo se pueden cuantificar fases de las cuales se dispone de la estructura cristalina; (2) el método es útil para sistemas sencillos de mezclas de fases, pero cuando el número de fases es muy elevado es muy difícil lograr un buen refinamiento; (3) durante el refinamiento se deben incluir todas las fases presentes; (4) la presencia de una parte no cristalina en la muestra en cantidades relativamente pequeñas se hace muy difícil la cuantificación porque el error que se produce en el cálculo puede ser del mismo orden de magnitud.

**Bibliografía consultada**

- R.A. Young, "The Rietveld Method", Oxford University Press, Nueva York (1993).

## Apéndice 2

### Espectroscopía de absorción de rayos X

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAFS, X-ray absorption fine structure) estudia los detalles de cómo los rayos X son absorbidos por un átomo a energías cercanas y después del borde de absorción de este átomo. Específicamente, XAFS es la modulación del coeficiente de absorción debido al estado físico y químico del átomo. Esta técnica es especialmente sensible al estado de oxidación, distancias interatómicas, número de coordinación y especies de átomos vecinos del elemento seleccionado. Debido a esta dependencia, la técnica XAFS provee una manera práctica de determinar el estado químico y la estructura atómica local de una especie seleccionada. Puede ser utilizada en una variedad de sistemas y entornos físicos.

La técnica XAFS mide el coeficiente de absorción de rayos X,  $\mu(E)$  como una función de la energía de la radiación incidente  $E=h\nu$ . Cuando un haz de fotones de rayos X atraviesa un material, la intensidad  $I$  decrece en una cantidad que depende de las características de absorción del material que está siendo irradiado. Si los rayos X viajan una distancia  $dx$  a través del material, la disminución de la intensidad,  $dI$ , está dada por:

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (A2.1)$$

Integrado esta ecuación sobre el espesor total  $x$ , se obtiene la Ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (A2.2)$$

donde  $I_0$  es la intensidad incidente e  $I$  es la intensidad transmitida.

El proceso básico de XAFS consiste en la excitación de electrones localizados en capas internas del átomo, a través de la absorción de rayos X. Las transiciones electrónicas causadas por la absorción de energías menores que la energía de enlace, sólo ocurren cuando el átomo posee estados localizados no ocupados o parcialmente desocupados. Este rango de energías se denomina

“región del pre-borde de absorción”. Si la energía del fotón incidente es suficiente para arrancar los electrones localizados en los niveles internos, la absorción deja de descender gradualmente con el aumento de energía y aumenta drásticamente, observándose un salto en el espectro de absorción, denominado “borde de absorción”, que ocurre a energías que son características de cada elemento. Es decir, si el fotón incidente posee una energía igual o superior a la energía de enlace del electrón, el fotón es absorbido y el foto-electrón es eyectado del átomo. La energía cinética del foto-electrón es igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía de enlace del electrón (efecto foto-eléctrico). Las energías o bordes de absorción son denominadas en orden creciente de energía K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, M<sub>1</sub>,..., correspondientes a la excitación de electrones desde los orbitales (estados) 1s (<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>), 2s (<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>), 2p (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), 2p (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), 3s (<sup>3</sup>S<sub>1/2</sub>), ..., respectivamente.

En el caso de átomos aislados (estado gaseoso) o de no haber ningún átomo vecino suficientemente próximo, por encima del borde de absorción se verifica una caída suave en  $\mu(E)$  hasta el siguiente borde de absorción. En sistemas condensados, en cambio, para energías superiores al borde de absorción se observa una estructura oscilatoria que modula la absorción. Estas oscilaciones son explicadas como el resultado de la interferencia entre la función de onda del foto-electrón y la retro-dispersión de esa función de onda por los átomos vecinos al átomo foto-absorbente. Es decir, el foto-electrón puede ser dispersado por los electrones de los átomos vecinos y puede retornar al átomo absorbente. Como el coeficiente de absorción depende de si hay un estado electrónico disponible, la presencia del foto-electrón retro-dispersado alterará el coeficiente de absorción. Éste es el origen de la técnica XAFS.

Dado que la energía del borde de absorción es única para cada átomo diferente, la técnica XAFS es selectiva para cada elemento.

Los espectros XAFS son divididos en dos regímenes diferentes:

- 1) cerca del borde de absorción, técnica conocida como 'XANES' ('X-ray Absorption Near Edge Structure'), típicamente dentro de los 50eV del borde de absorción;
- 2) lejos del borde de absorción, en la región de energías donde se observan las oscilaciones, técnica llamada 'EXAFS' ('Extended X-ray Absorption Fine-Structure').

Tanto las técnicas de XANES como de EXAFS provienen del mismo origen físico, sin embargo esta distinción es conveniente para la interpretación de los datos.

XANES es fuertemente sensible al estado de oxidación y química de coordinación (por ejemplo: coordinación octaédrica, tetraédrica, etc.), mientras que EXAFS es utilizado para determinar distancias interatómicas, número de coordinación y especies de los átomos vecinos. En la región XANES el electrón foto-eyectado posee energía cinética pequeña ( $E-E_0$  es pequeña) y experimenta fuertes dispersiones múltiples por las diferentes esferas de coordinación. En la región EXAFS, en cambio, el foto-electrón posee alta energía cinética ( $E-E_0$  es grande) y domina normalmente la dispersión simple de los átomos vecinos más próximos.

Para EXAFS, interesan las oscilaciones que ocurren para energías por encima del borde de absorción y se define la "función EXAFS" como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \tag{A2.3}$$

donde  $\mu(E)$  es el coeficiente de absorción medido y  $\Delta\mu_0(E)$  es el salto medido en el coeficiente de absorción a la energía del borde de absorción,  $E_0$ .

Es común convertir la energía de los rayos X en el número de onda del foto-electrón,  $k$ , el cual tiene dimensiones de 1/distancia y es definido como:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{h^2}} \tag{A2.4}$$

donde  $E_0$  es la energía del borde de absorción y  $m$  es la masa del electrón.

Las diferentes frecuencias de oscilación de los espectros corresponden a diferentes esferas de coordinación de átomos, las cuales pueden ser descritas y modeladas de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \text{sen}[2kR_j + \delta_j(k)] \tag{A2.5}$$

donde  $f(k)$  y  $\delta(k)$  son las propiedades de retro-dispersión de los átomos vecinos, amplitud y fase de retro-dispersión, respectivamente,  $N$  es el número de átomos vecinos,  $R$  es la distancia a los átomos vecinos y  $\sigma^2$  es desorden de los átomos vecinos (coeficiente de Debye-Waller).

Por lo tanto, la ecuación EXAFS permite determinar  $R$ ,  $N$  y  $\sigma^2$  conociendo la amplitud  $f(k)$  y fase  $\delta(k)$  de retro-dispersión. La determinación de  $f(k)$  y  $\delta(k)$  puede realizarse por medio de un patrón experimental en el cual se conocen las distancias y las especies de átomos vecinos (como fue el caso de nuestro análisis en la Sección 3.5) o bien pueden obtenerse mediante cálculos teóricos utilizando programas como *FEFF* o *GNXAS*.

Finalmente, es importante resaltar que ésta es una técnica de carácter local y puede determinar la estructura alrededor del átomo hasta aproximadamente 5 Å.

### **Bibliografía consultada**

- "Fundamentals of XAFS" Matthew Newville, Consortium for Advanced Radiation Sources University of Chicago, Chicago, IL (2004).
- J. M. Ramallo-López, F. G. Requejo, Recent Advances in Nanoscience, Research- Signpost 37/661 (2), Kerala, India, 161, (2007).

## Trabajos publicados

### En revistas internacionales

1. "Crystallite size-dependent phases in nanocrystalline  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ " P.M. Abdala, D.G. Lamas, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 2822-2829 (2010).
2. "Retention at room temperature of the tetragonal t"-form in  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{ZrO}_2$  nanopowders", P.M. Abdala, D.G. Lamas, M.C.A. Fantini, A F. Craievich, *Journal of Alloys and Compounds*, **495**, 561-564 (2010).
3. "Enhanced ionic transport in fine-grained scandia-stabilized zirconia ceramics", P.M. Abdala, G.S. Custo, D.G. Lamas, *Journal of Power Sources*, **195**, 3402-3406 (2010).
4. "Metastable phase diagram of nanocrystalline  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  solid solutions", P.M. Abdala, A.F. Craievich, M.C.A. Fantini, M.L.A. Temperini, D.G. Lamas, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 18661-18666 (2009).
5. "Synchrotron XPD study of the tetragonal-cubic phase transition in nanostructured  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  solid solutions", P.M. Abdala, D.G. Lamas, M.E. Fernández de Rapp, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich, M.C.A. Fantini, *Powder Diffraction*, **23**, S87-S90 (2008).
6. "Synthesis of  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  nanopowders by gel-combustion routes", P.M. Abdala, R. Kempf, D.G. Lamas, *ECS Transactions - Solid Oxide Fuel Cells*, **7**, 2197-2205 (2007).

### En "Activity Reports of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory" (ISSN: 1518-0204)

1. "Local structure of the tetragonal phase in nanocrystalline  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  powders", P.M. Abdala, D.G. Lamas, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, 2008 *Activity Report of the LNLS*, trabajo 1238 (2009). Editado en disco compacto.
2. "Retention of metastable phases in nanocrystalline  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  solid solutions", P.M. Abdala, D.G. Lamas, A.F. Craievich, M.C.A. Fantini, 2008 *Activity Report of the LNLS*, trabajo 1436 (2009). Editado en disco compacto.

3. "Phase transitions and metastable phase diagram of nanocrystalline  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  solid solutions" P.M. Abdala, D.G.Lamas, A.F. Craievich, M.C.A. Fantini, *2007 Activity Report of the LNLS*, trabajo 1141 (2008). Editado en disco compacto.
4. "Crystal structure of compositionally homogeneous  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  nanopowders synthesized by gel-combustion", P.M. Abdala, D.G. Lamas, M.E. Fernández de Rapp, N.E. Walsöe de Reca, A.F. Craievich, *2006 Activity Report of the LNLS*, trabajo 916 (2007). Editado en disco compacto.

### En actas de Congresos

1. "Preparación de electrolitos sólidos de  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ : comparación de dos vías de síntesis de los polvos precursores", P.M. Abdala, D.G. Lamas, A.G. Leyva, *9º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET* 19-23/10/2009, Buenos Aires, Argentina.
2. "In-situ characterization of size-stabilized phases in technological ceramics", P.M. Abdala, D.G. Lamas, A.F. Craievich, L. Suescun, *2<sup>nd</sup> Workshop LNLS-2 New Source: Scientific Case*, 27-28/08/2009, Campinas, Brasil.
3. "Estudio por difracción de rayos X a alta temperatura de las transiciones de fase en soluciones sólidas nanoestructuradas basadas en circonia", P.M. Abdala, L.M. Acuña, A.F. Craievich, I.O. Fábregas, M.C.A. Fantini, M.E. Fernández de Rapp, R.O. Fuentes, D.G. Lamas, N.E. Walsöe de Reca. *7º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET*, 456-461, 4-7/09/2007, San Nicolás, Argentina.
4. "Caracterización eléctrica de cerámicos de circonia-escandia preparados a partir de nanopulvos sintetizados por gelificación combustión", P.M. Abdala, R. Kempf, D.G. Lamas. *Segundo Congreso Nacional y Primer Congreso Iberoamericano "Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía" HYFUSEN* 13-09, 12-15/06/07, Posadas, Misiones, Argentina.