



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía
y Mineralogía

Cristaloquímica y Conductividad de ion óxido
en Oxo-cuspidinas.

Tesis Doctoral

por

María del Carmen Martín Sedeño

Málaga, 2006



AUTOR: María del Carmen Martín Sedeño

Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Málaga

ISBN: 978-84-9747-610-2



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:
Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):
[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización
pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta obra se encuentra depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad
de Málaga (RIUMA). <http://riuma.uma.es>

Cristaloquímica y Conductividad de ion óxido en Oxo-cuspidinas.

Memoria presentada para optar al Grado de Doctora
por la Universidad de Málaga



Fdo: María del Carmen Martín Sedeño

Directores:



Fdo: D. Sebastián
Bruque Gámez
Catedrático de Química
Inorgánica de la
Universidad de Málaga



Fdo: D. Miguel Ángel
García Aranda
Profesor Titular de
Química Inorgánica de
la Universidad de
Málaga



Fdo: D. Enrique Ramírez
Losilla
Profesor Titular de
Química Inorgánica de
la Universidad de
Málaga

Málaga, 2006

D. Sebastián Bruque Gámez, Catedrático de Química Inorgánica, D. Miguel Ángel García Aranda y D. Enrique Ramírez Losilla, Profesores Titulares de Química Inorgánica, pertenecientes al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria realizada por la licenciada D^a. MARÍA DEL CARMEN MARTÍN SEDEÑO, titulada **“Cristaloquímica y Conductividad de ion óxido en Oxo-cuspidinas”**, ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía bajo nuestra dirección. Este trabajo constituye la Memoria de Tesis Doctoral de la interesada, cuya presentación autorizamos en Málaga a 7 de Septiembre de 2006.



Fdo.: Dr. Sebastián
Bruque Gámez



Fdo.: Dr. Miguel Ángel
García Aranda



Fdo: Dr. Enrique Ramírez
Losilla

AGRADECIMIENTOS

La presente memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía bajo la dirección de D. Sebastián Bruque Gámez, D. Miguel Ángel García Aranda y D. Enrique Ramírez Losilla, a quienes agradezco profundamente la confianza depositada en mí durante todos estos años. Gracias por vuestra amistad, dedicación, apoyo y ayuda en la realización de esta tesis doctoral. Quisiera agradecer profundamente a D. Sebastián Bruque Gámez haberme dado la oportunidad de conocer el mágico mundo de la investigación, mil gracias por transmitirme una pequeña parte de tu inmensa sabiduría. También quisiera mostrar un agradecimiento especial a D. Miguel Ángel García Aranda y D. Enrique Ramírez Losilla por haberme enseñado a trabajar con tesón, firmeza y perseverancia y por tener siempre presente el inmenso sacrificio que me ha supuesto llegar hasta la elaboración de la presente memoria, sin duda alguna, este trabajo no hubiera sido posible sin vuestros ánimos, consejos y enseñanzas.

A Dña. María Martínez Lara por su apoyo científico y personal en todo momento.

Al resto de profesores del departamento por haberme ayudado de una manera u otra con sus comentarios y consejos, especialmente a D. Aurelio Cabeza Díaz por su infinita ayuda en los dificultosos principios del refinamiento estructural.

Al profesor D. Fernando M. B. Marques de la Universidad de Aveiro (Portugal) por recibirme en su laboratorio durante dos meses. Gracias por la atención mostrada en todo momento. También quisiera

mostrar mi agradecimiento a D. Vladislav V. Kharton, por sus valiosos consejos sobre espectroscopia de impedancias.

Al profesor D. Pedro Núñez Coello de la Universidad de La Laguna (Tenerife) por poner a mi disposición todos los medios eléctricos tan necesarios para el desarrollo de la presente tesis doctoral. Gracias por la cálida acogida. De igual manera me gustaría agradecer el apoyo, amistad y cariño recibido por todos y cada uno de los becarios de investigación de los laboratorios citados.

A todos los compañeros que están o han estado a mi lado en este largo camino. Especialmente a M^a Ángeles y a Pili, ejemplos a seguir por su gran valía científica, gracias por todo lo que me habéis enseñado; a Laura, por ser mi primera guía en el arduo mundo de las pilas de combustibles, gracias por tu bonita amistad, por la ayuda mostrada en todo momento y por tu infinita paciencia; a M^a del Mar, por ser mi gran compañera durante tantos años, muchas gracias por tus consejos, apoyo y alegría; a Luis por su simpatía y admirable sencillez para ver las cosas, gracias por sacarme una sonrisa en los momentos difíciles; a José Manuel y Khadija por su amistad e incondicional ayuda en todo momento, a Nono por amenizar las largas tardes en el laboratorio y, por último, a Toñi por estar siempre ahí. A todos ellos felicito por ser excelentes personas y por la gran calidad humana que poseen.

A D. Antonio Jiménez Morales por ser mi gran amigo, gracias por poner a punto todo lo necesario para el trabajo diario, gracias por tus consejos y ánimos en todo momento. A Cresí, por su colaboración en asuntos de secretaría, gracias por no perder nunca la sonrisa.

A Bea por estar ahí cada vez que lo he necesitado, gracias por escucharme y soportarme en todo momento, te voy a echar de menos.

A mi familia, especialmente a mi madre por ser mi luz, mi guía y mi apoyo en todo momento, te debo todo lo que soy; gracias por tu sacrificio de tantos años y por transmitirme todos los días la fuerza y el coraje para afrontar la vida, no se que haría sin ti. A mi padre por ser siempre un apoyo. A mi hermana, gracias por aguantarme, por enseñarme el lado bueno de las cosas y por darme siempre el mejor consejo cuando lo he necesitado; a mi hermano por ser mi soporte y pilar, gracias por estar siempre ahí, gracias por quererme y por hacerme reír cada día, gracias por no haberte importado nunca lo tarde que fuera o lo cansado que estabas, no se qué hubiera hecho sin tu ayuda y cariño, te adoro.

A mis abuelas y especialmente a Rosi, quienes sin duda alguna, desde el cielo me han guiado.

A David por su incondicional ayuda científica y apoyo personal en todo momento, sin ti este trabajo no hubiera sido el mismo. Gracias por la infinita paciencia, ternura y cariño que siempre me has mostrado; también debo darle gracias al destino por haberte puesto en mi camino y brindarme la oportunidad de caminar en la vida al lado de una persona tan especialmente bella.

Gracias por la ayuda económica recibida a través de la Beca FPU del Ministerio de Educación, Cultura y Deportes.

A todos y cada uno, de nuevo, muchas gracias.

A mi familia
A David

ÍNDICE.

RESUMEN.	1
SUMMARY (English version).	3
1. INTRODUCCIÓN.	7
1.1. SITUACIÓN ACTUAL DE LA CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA Y DEL CONSUMO ENERGÉTICO.	7
1.2. LA COMBUSTIÓN TÉRMICA Y LA LIMITACIÓN DE CARNOT.	10
1.3. CONVERSIÓN DIRECTA DE LA ENERGÍA POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.	12
1.4. PILAS DE COMBUSTIBLE.	14
1.4.1. Historia de las pilas de combustible.	14
1.4.2. Descripción de una pila de combustible.	19
1.4.3. Tipos de pilas de combustible.	22
1.4.3.1. Pilas de combustible alcalinas, AFCs.	24
1.4.3.2. Pilas de combustible de óxido sólido, SOFCs.	26
1.4.3.3. Pilas de combustible de membrana polimérica, PEMFCs.	28
1.4.3.4. Pilas de combustible de ácido fosfórico, PAFCs.	30
1.4.3.5. Pilas de combustible de carbonatos fundidos, MCFCs.	31
1.5. ESTUDIO DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.	33
1.5.1. Descripción de una célula SOFC.	33
1.5.2. Diseños de células tipo SOFC.	34
1.5.2.1. Diseño plano.	35
1.5.2.2. Diseño tubular.	36
1.5.2.3. Diseño monolítico.	37
1.5.3. Características principales de los componentes de una celda SOFC.	38
1.5.3.1. Electrodos.	39
1.5.3.2. Material de interconexión.	40
1.5.3.3. Material sellante.	41

Índice

1.5.3.4. Electrolito.	41
1.5.4. Materiales constituyentes de los componentes de una celda SOFC.	42
1.5.4.1. Electroodos.	42
1.5.4.2 Interconectores.	47
1.5.4.3. Sellantes.	49
1.6. MATERIALES COMO ELECTROLITOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.	49
1.6.1. Electrolitos basados en la estructura fluorita.	49
1.6.1.1. Conductores de ion óxido basados en circonita.	49
1.6.1.2. Conductores de ion óxido basados en ceria.	52
1.6.2. Electrolitos basados en la estructura perovskita.	54
1.6.2.1. Perovskitas basadas en $REMO_3$ (RE= elemento lantánido; M=Al, Ga).	55
1.6.3. Electrolitos basados en $\delta-Bi_2O_3$ y $Bi_4V_2O_{11}$.	57
1.6.4. Electrolitos derivados de la Brownmillerita ($Ba_2In_2O_5$).	59
1.6.5. Electrolitos con estructura derivada del pirocloro.	61
1.6.6. Electrolitos basados en $La_2Mo_2O_9$ (LAMOX).	61
1.6.7. Electrolitos basados en la estructura apatito.	65
1.6.8. Conductores protónicos.	69
1.6.9. Electrolitos basados en la estructura cuspidina.	70
OBJETIVOS.	76
2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES I: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MICROSCÓPICA Y TÉRMICA. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.	79
2.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	79
2.1.1. Principios de la difracción.	79
2.1.2. Resolución estructural.	81
2.1.2.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.	81
2.1.2.2. Parámetros refinables en un ajuste por el método de	

	Índice
Rietveld.	86
2.1.2.3. Valores de los factores de acuerdo.	92
2.1.2.4. Comparación entre difracción de rayos-X y difracción de neutrones.	95
2.1.3. Dispositivos experimentales.	96
2.1.3.1. Difracción de rayos-X de laboratorio de polvo, DRXLP.	96
2.1.3.2. Difracción de rayos-X sincrotrón de polvo, DRXSP.	100
2.1.3.3. Difracción de neutrones de polvo, DNP.	101
2.2. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.	104
2.2.1. Principios de la microscopía electrónica.	104
2.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido, MEB.	104
2.2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión, MET.	105
2.2.1.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X, EDX.	106
2.2.2. Dispositivos experimentales.	106
2.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido, MEB.	106
2.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión: difracción de electrones y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X.	107
2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.	108
2.3.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico, ATD-TG.	108
2.3.2. Análisis termomecánico, ATM.	109
2.4. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.	109
2.4.1. Homogenización.	109
2.4.2. Compactación: disminución del tamaño de partícula.	110
2.4.3. Determinación del tamaño de partícula, granulometría.	112
3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES II: CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	115
3.1. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	115
3.1.1. Espectroscopía de impedancias compleja.	116
3.1.1.1. Formalismos de análisis.	119
3.1.1.2. El electrolito sólido ideal.	120

Índice

3.1.1.3. Electrolitos sólidos reales.	124
3.1.1.4. Circuitos equivalentes.	128
3.2. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.	131
3.2.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21$ atm.	131
3.2.2. Espectroscopía de impedancias en flujo de gases.	133
3.2.3. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(\text{O}_2) \leq 0.21$ atm.	135
3.2.3.1. Dispositivo experimental.	137
3.2.4. Técnicas “dc” para la caracterización de conductores mixtos.	141
3.2.4.1. Determinación del número de transporte iónico: Medida de la fuerza electromotriz, fem.	141
3.2.4.2. Determinación del número de transporte iónico: Método de Gorelov.	144
4. OXOGALATOS DE LANTÁNIDOS (La, Nd, Sm) Y SERIES	
$\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ (M= Si, Ge, Sn).	153
4.1. SÍNTESIS.	153
4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	155
4.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.	155
4.2.1.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.	159
4.2.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X, EDX.	168
4.2.3. Difracción de rayos-X de laboratorio y de neutrones, DRXLP y DNP.	169
4.2.4. Estructura cristalina a alta temperatura.	178
4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, MET.	181
4.3.1. Difracción de electrones.	181
4.4. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.	182
4.4.1. Coeficiente de expansión térmica.	182
4.4.2. Sinterización y microestructura cerámica de los materiales.	183
4.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	186

4.5.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21$ atm.	186
4.5.2. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(\text{O}_2) \leq 0.21$ atm.	192
4.5.3. Determinación del número de transporte.	193
5. OXOGALATOS-TITANATOS DE LANTANO.	197
5.1. SÍNTESIS.	197
5.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	198
5.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.	198
5.2.1.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.	199
5.2.2. Difracción de rayos-X de laboratorio y de neutrones, DRXLP y DNP.	203
5.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, MET.	211
5.3.1. Difracción de electrones.	211
5.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.	212
5.4.1. Análisis térmico diferencial, termogravimétrico y termodifracción de neutrones, ATD-TG y TDNP.	212
5.4.2. Estructura cristalina a alta temperatura.	214
5.5. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.	217
5.5.1. Coeficiente de expansión térmica.	217
5.5.2. Sinterización y microestructura de los materiales.	218
5.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	221
5.6.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21$ atm.	221
5.6.2. Conductividad iónica mixta (ion óxido y protónica).	227
5.6.2.1. Espectroscopía de infrarrojos, análisis termogravimétrico y difracción de rayos-X de alta resolución.	227
5.6.2.2. Espectroscopía de impedancias bajo diferentes atmósferas: Ar seco, Ar húmedo, 5% H_2 -Ar seco y 5% H_2 -Ar húmedo.	231

Índice

5.6.3. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(\text{O}_2) \leq 0.21$ atm.	234
5.6.4. Determinación del número de transporte.	235
6. OXOALUMINATOS-GERMANATOS DE GADOLINIO.	241
6.1. SÍNTESIS.	241
6.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	242
6.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.	242
6.2.1.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.	244
6.2.2. Difracción de rayos-X sincrotón, DRXSP.	247
6.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.	250
6.3.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.	250
6.4. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.	251
6.4.1. Sinterización y microestructura de los materiales.	251
6.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	252
6.5.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21$ atm.	252
6.5.2. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(\text{O}_2) \leq 0.21$ atm.	257
7. SERIES $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ (M= Si, Ge, Ti).	261
7.1. SÍNTESIS.	261
7.1.1. Método cerámico.	261
7.1.2. Método de precursores: Liofilización.	263
7.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	268
7.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.	268
7.2.1.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.	272
7.2.2. Difracción de rayos-X de laboratorio y de neutrones, DRXLP y DNP.	278
7.3. ESTABILIDAD.	282
7.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.	285

7.4.1. Análisis térmico diferencial, termogravimétrico y termodifracción de rayos-X, ATD-TG y TDRXLP.	285
7.5. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.	287
7.5.1. Sinterización y microestructura de los materiales.	287
7.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	289
7.6.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21$ atm.	289
7.6.2. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(\text{O}_2) \leq 0.21$ atm.	296
7.6.3. Comparación de los resultados eléctricos de diferentes oxo-cuspidinas.	297
8. CUSPIDINAS DEFICIENTES EN OXÍGENO. UNA TENTATIVA.	301
8.1. SERIES $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{O}_{7-x/2})\text{O}_{2-3x/2}$ y $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_{7-x/2})\text{O}_{2-x/2}$.	301
8.1.1. Síntesis.	301
8.1.2. Caracterización estructural.	302
8.1.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.	302
8.2. SERIE $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x(\text{Ga}_2\text{O}_{7-x/2})\text{O}_{2-x/2}$ ($x=0.2, 0.3$ y 0.4).	304
8.2.1. Síntesis.	304
8.3. SERIE $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{Ga}_2\text{O}_{7-x/2})\text{O}_{2-x/2}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$ y 0.8).	306
8.3.1. Síntesis.	306
8.3.2. Caracterización estructural.	307
8.3.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.	307
8.3.2.2. Difracción de neutrones, DNP.	311
8.3.3. Caracterización eléctrica.	312
9. CONCLUSIONES.	319
10. BIBLIOGRAFÍA.	325
PUBLICACIONES.	343
• Martín-Sedeño M. C.; Losilla, E. R.; León-Reina, L.; Bruque, S.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Aranda, M. A. G. <i>Chemistry of Materials</i> ,	345

2004, 16, 4960-4968. "Enhancement of Oxide Ion Conductivity in Cuspidine-Type materials".

- Martín-Sedeño, M. C.; Marrero-López, D.; Losilla, E. R.; León-Reina, L.; Bruque, S.; Núñez, P.; Aranda, M. A. G. *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 5989-5998. "Structural and Electrical Investigation of Oxide Ion and Proton Conducting Titanium Cuspidines". 355

- Martín-Sedeño, M. C.; Marrero-López, D.; Losilla, E. R.; Bruque, S.; Núñez, P.; Aranda, M. A. G. *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, 179, 3445-3455. "Stability and oxide ion conductivity in rare earth aluminium cuspidines". 365

ANEXOS. 377

I. RUTAS SINTÉTICAS ALTERNATIVAS PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SERIES $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2-1-x/2})\text{O}_2$ Y $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7+x/2-1-x/2})\text{O}_2$. 379

II. PREPARACIÓN DEL TiO_2 ACTIVADO. 383

RESUMEN.

El presente trabajo de investigación se ha centrado en la preparación y caracterización, tanto estructural como eléctrica, de oxocuspидinas con fórmula general $A_4(M_2O_7\Box_1)O_2$ ($A= La, Nd, Sm, Gd$; $M= Ga, Al$). La estructura se describe como un entramado de cadenas de poliedros AO_7/AO_8 que comparten aristas paralelas al eje a , con grupos dialuminatos/digalatos interconectando las cadenas a través de los vértices. Se han realizado dopajes en la posición tetraédrica, sitio M, con cationes tetravalentes (Ge^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+}) para conseguir composiciones con exceso de oxígeno de fórmula general $A_4(M_{2-x}B_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ ($A= La, Nd, Sm, Gd$; $M= Al, Ga$; $B= Si, Ge, Ti, Sn$). También se han sustituido los iones A^{3+} o M^{3+} por cationes divalentes con similares radios iónicos (Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+}), para conseguir compuestos deficientes en oxígeno, de fórmula general $La_{4-x}C_x(Ga_2O_7\Box_1)O_{2-x/2}\Box_{x/2}$ ($C= Sr, Ca$) o la serie $La_4(Ga_{2-x}Mg_xO_7\Box_1)O_{2-x/2}\Box_{x/2}$.

La síntesis de los materiales se ha llevado a cabo por el método cerámico (1673 K, 48 h), a excepción de las series $Nd_4(Al_{2-x}M_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ ($M= Si, Ge, Ti$) que se prepararon por el método de precursor liofilizado debido a la inestabilidad de estas fases a alta temperatura. El análisis combinado de difracción de rayos-X de laboratorio de polvo y de neutrones ha permitido obtener una buena descripción estructural y localizar la posición del oxígeno extra en las composiciones con exceso de oxígeno. El cambio estructural más significativo es la introducción de iones óxido en una posición vacante presente en la estructura junto con el vaciado de otras posiciones. La incorporación de oxígeno transforma los grupos di-tetraédricos aislados en cadenas de bipirámides trigonales que comparten vértices con un número de interrupciones variables, dependiendo de la composición. Esta modificación provoca que se nivelen dos distancias inicialmente diferentes entre sí, la existente en los grupos digalatos/dialuminatos y entre ellos, respectivamente. Por otro lado, los intentos de conseguir oxocuspидinas deficientes en oxígeno no tuvieron éxito, al menos para las concentraciones de dopantes empleadas.

La caracterización eléctrica por espectroscopía de impedancia realizada a presiones parciales de oxígeno variables y el empleo de técnicas de caracterización de corriente continua, confirman que los materiales presentan conductividad exclusivamente iónica con números de transporte iónico cercanos a 0.99. El comportamiento eléctrico más destacable es la significativa conductividad protónica que presentan las composiciones de la serie $La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$.

SUMMARY.

The research work has been focused on the preparation, structural and electrochemical characterisation of materials belonging to cuspidine family with general formula $A_4(M_2O_7\Box_1)O_2$ (A= La, Nd, Sm, Gd; M= Ga, Al). The cuspidine structure is well-known, and its framework can be described as built up of chains of edge-sharing AO_7/AO_8 polyhedra running parallel to the *a* axis with dialuminate/digallate groups interconnecting these ribbons through the vertexes. The cation substitution in the tetrahedral site, M, with tetravalent cations (Ge^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+}) leads to compositions with oxygen excess and general formula $A_4(M_{2-x}B_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ (A= La, Nd, Sm, Gd; M= Al, Ga; B= Si, Ge, Ti, Sn). On the other hand, the replacement of A^{3+} or M^{3+} by divalent cations with similar ionic radii (Sr^{2+} , Ca^{2+} o Mg^{2+}) was realised to obtain compositions with oxygen deficiency and general formula $La_{4-x}C_x(Ga_2O_7\Box_1)O_{2-x/2}\Box_{x/2}$ (C= Sr, Ca) or $La_4(Ga_{2-x}Mg_xO_7\Box_1)O_{2-x/2}\Box_{x/2}$ series.

The synthesis of these materials has been carried out through the conventional ceramic route (1673 K, 48 h), but the series, $Nd_4(Al_{2-x}M_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ (M= Ge, Ti, Si), were prepared by a freeze-dried precursor method due to the instability of these materials at high temperature. A combined analysis of laboratory X-ray powder diffraction and neutron powder diffraction has allowed to obtain an excellent structural description for the cuspidine structure and to locate the extra oxygen, in the compositions with oxygen excess. The insertion of oxide ions converts the isolate tetrahedral digallate/dialuminate groups to infinite bipyramid chains of vertexes-sharing with some variable interruptions, depending on the composition. The most important structural change is the insertion of oxide ions at a vacant site and the emptying of others positions, which lead to equalize the two different distances: the short distance presents in the dialuminate/digallate groups, and the long distance which takes place between them, respectively. In addition, all attempts to obtain compositions with oxygen deficiency failed at least for the used dopant concentration.

The electrical characterisation by impedance spectroscopy under variable oxygen partial pressures and the electromotive force measurements have confirmed that these materials are almost pure ionic conductors with oxide transport numbers close to 0.99. In addition, Ti substituted phases, $La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$, show an important proton contribution in the low temperature range.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. SITUACIÓN ACTUAL DE LA CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA Y DEL CONSUMO ENERGÉTICO.

Gran parte de la energía que actualmente se consume procede de la combustión térmica de combustibles fósiles e hidrocarburos. La energía producida cuando éstos experimentan una reacción química con el oxígeno aparece, en principio, en forma de calor, que se convierte en energía mecánica mediante una turbina. La conversión de la energía mecánica en electricidad es un proceso en el cual la eficiencia de la conversión, es aproximadamente la unidad. Por tanto, se ha de estudiar cuidadosamente la transformación de la energía térmica cedida en la reacción de combustión, en energía mecánica o trabajo.

Aparte de la cuestión sobre el uso racional de una reserva limitada de petróleo y gas natural para proporcionar al hombre la energía que mueve sus máquinas, se producen también algunos resultados negativos achacables a la forma en cómo se obtiene en la actualidad la mayor parte de la energía. El CO_2 ¹ gas, aparece como consecuencia inevitable del método de obtención de energía mecánica por la combustión del carbón y el petróleo. Este gas es transparente a la radiación solar recibida del sol, dejándola pasar libremente, pero absorbe la radiación infrarroja emitida desde la tierra. El efecto total es que cuanto mayor sea la concentración de CO_2 en la atmósfera (ver figura 1.1a), mayor es la cantidad de energía recibida por la Tierra desde el sol que quedará atrapada en la atmósfera en forma de calor, produciéndose un recalentamiento de la tierra (efecto invernadero). Si se mantiene la presente ausencia de equilibrio entre la producción de CO_2 , causada por la combustión

¹ Antes del comienzo de la revolución industrial (hacia 1751 cuando el escocés James Watt inventó la máquina de vapor) la concentración de CO_2 en la atmósfera era de unas 280 partes por millón (ppm), a principio del siglo XXI alcanza casi las 370 ppm, en las últimas décadas el incremento anual de la concentración de CO_2 ha sido por término medio de 1.5 ppm.

de combustibles fósiles y el consumo de los vegetales y correspondiente metabolismo, el hielo de los polos se convertirá de forma paulatinamente en agua líquida. En consecuencia, cabe esperar que aumenten los niveles de los océanos (ver figura 1.1b).

La gasolina y el gasoil consumidos en la actualidad en los motores de combustión interna no se convierten totalmente en CO_2 . Bastantes compuestos orgánicos quedan parcialmente quemados, principalmente productos no saturados. También se encuentran presentes, en cantidades significativas, CO , NO_x , SO_x . Los óxidos de nitrógeno y los óxidos de azufre son la principal causa de la lluvia ácida que tiene múltiples y negativos efectos sobre ecosistemas acuáticos, terrestres, sobre la salud humana y edificios y construcciones (mal de piedra) (ver figura 1.1c). La aparición de nieblas densas y smog fotoquímico es también producto de reacciones que tienen lugar entre los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno, presentes en la atmósfera, en presencia de luz solar.

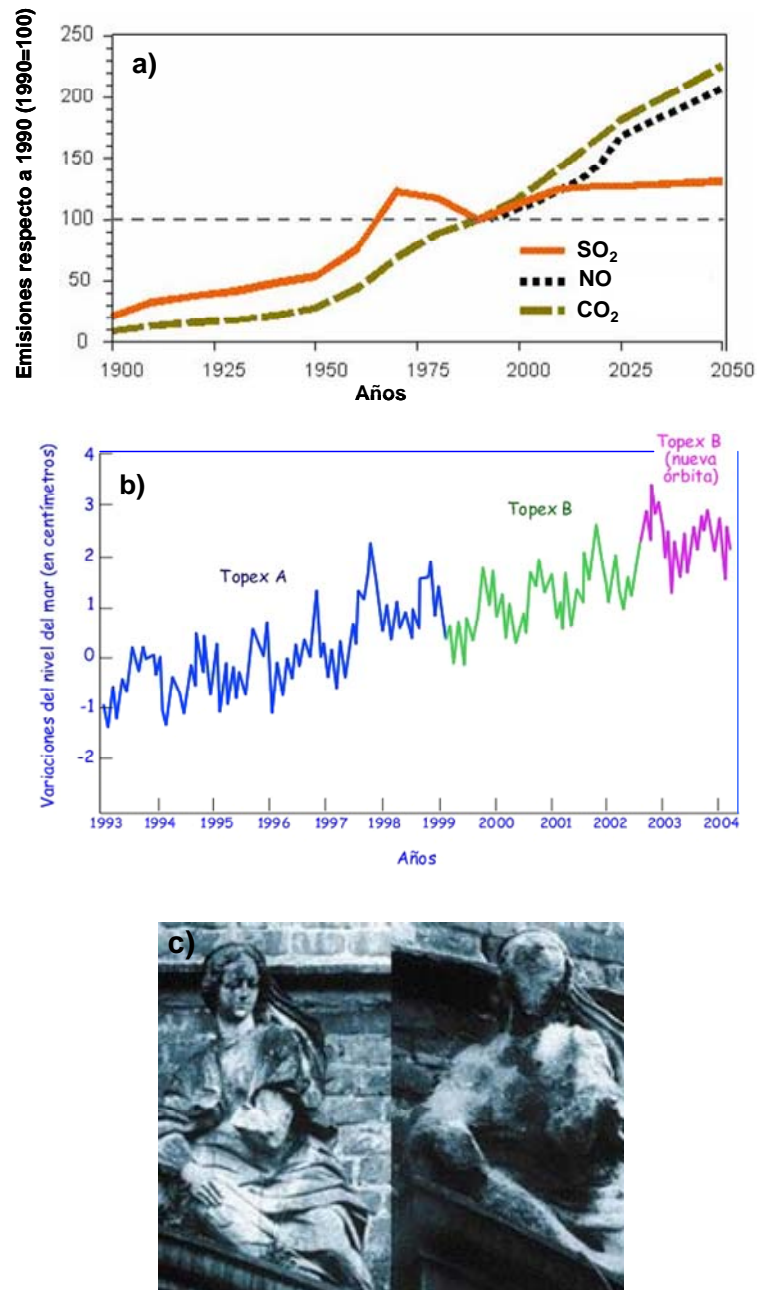


Figura 1.1. **a)** Gráfica en la que se representa las cantidades acumulativas en la atmósfera de dióxido de azufre, óxido de nitrógeno y dióxido de carbono en función del tiempo (datos referidos a 1990). **b)** Gráfica del incremento del nivel del mar durante el periodo 1993-2004 según datos de los satélites Topex-Poseidón (Uriarte-Cantolla; 2003). **c)** Imágenes de una Estatua de Arenisca del año 1702, fotografiada en 1908 (izquierda) y en 1969 (derecha), donde se pueden observar los efectos del mal de piedra.

1.2. LA COMBUSTIÓN TÉRMICA Y LA LIMITACIÓN DE CARNOT.

Todas las máquinas térmicas cíclicas tienen en común algunas características con la máquina de vapor. En todas ellas existe una sustancia que experimenta un proceso cíclico y tiene lugar un intercambio de calor con el exterior, al menos, a dos temperaturas distintas, T_1 y T_2 (siendo $T_1 > T_2$). Según la segunda Ley de la Termodinámica, en la expresión de Kelvin-Planck, no existe ningún ciclo en el que se extraiga calor de un foco a una temperatura constante y se convierta completamente en trabajo (Gettys, 1991). Sin embargo, esta ley no nos dice los límites de la eficiencia de una máquina térmica; por ello, es importante que en la conversión de la energía se examine críticamente la eficacia de la combustión térmica de estos combustibles fósiles. ¿Se está dilapidando la limitada reserva actual? ¿Se está utilizando con la máxima eficacia que podría lograrse para convertir la energía química en energía mecánica? ¿Cuál es este rendimiento?

El ingeniero francés Sadi Carnot (1796-1832), fue quien primero obtuvo la respuesta a estas preguntas teóricas de indudable importancia práctica. Carnot demostró que la eficacia o rendimiento, ε , de un motor que convierte el calor en trabajo mecánico mediante la transferencia de calor de una fuente, a la temperatura T_1 , a un sumidero, a una temperatura inferior T_2 , viene dado por la expresión:

$$\varepsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad [1.1]$$

Como $T_1 - T_2 < T_1$, el rendimiento es inferior a un 100%, como ya había demostrado la segunda Ley de la Termodinámica en la expresión Kelvin-Planck. Por tanto, para una determinada temperatura de la fuente y del sumidero, el máximo rendimiento posible queda determinado por la llamada "limitación de Carnot" de la conversión de calor en trabajo mecánico. Esta limitación es intrínseca y no se puede mejorar introduciendo

perfeccionamientos en el diseño de motores. De esta forma, y en condiciones ideales, una máquina de vapor que trabaje entre 629 y 373 K tiene una eficacia máxima del 41%. En un motor real con partes móviles, construido con materiales no ideales, aparecen, además, pérdidas energéticas extrínsecas que reducen el rendimiento a valores inferiores al máximo teórico para un motor térmico.

Así, en la práctica, la mayoría de los motores de combustión móviles, tienen rendimientos comprendidos entre el 10% y el 20%. El punto más importante de esta discusión acerca de las limitaciones intrínsecas que presentan los motores térmicos para obtener energía mecánica a partir de reacciones químicas, es que se está dilapidando del 80% al 90% de la energía contenida en la reacción de los combustibles fósiles con el oxígeno, es decir, pérdida en forma de calor y no transformada en trabajo mecánico. El método actual de obtención de energía mecánica y eléctrica no sólo consume las limitadas reservas de hidrocarburos (fuente potencial de alimentos y fibras textiles que durarían siglos) sino que también se desperdician dos tercios de la energía contenida en las reacciones térmicas de combustión. Al mismo tiempo contamina la atmósfera, y es posible que dentro de algunas décadas cause en todo el mundo una reducción significativa de la extensión de las tierras firmes. Por lo tanto, es necesario un método en el que la energía liberada durante las reacciones químicas se convierta directamente en electricidad, evitándose por tanto, la pérdida energética debida a la limitación intrínseca de Carnot. Además, no ha de poseer partes móviles ya que éstas están sometidas a rozamiento por fricción, desgaste y fallos mecánicos.

1.3. CONVERSIÓN DIRECTA DE LA ENERGÍA POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.

La conversión electroquímica de la energía en energía eléctrica viene dada por:

$$-\Delta G_{T,P} = W'_{rev} \quad [1.2]$$

donde W'_{rev} es todo el trabajo útil reversible que puede obtenerse a partir de una reacción (trabajo gravitatorio, eléctrico, de superficie etc.), excluyendo cualquier trabajo de expansión de un gas que pueda experimentar el sistema y $\Delta G_{T,P}$ es la variación de energía libre del proceso, realizado a presión y temperatura constantes.

En cualquier proceso electroquímico tiene lugar el transporte de cargas eléctricas a través del potencial de la pila, E . Dado que los cálculos termodinámicos se basan en la hipótesis de que el cambio químico se ha producido cerca del equilibrio, es decir, de forma reversible, llamaremos al potencial E , potencial termodinámico del equilibrio E_e , que es la diferencia de potencial que se puede medir con un voltímetro cuando la reacción electroquímica es extremadamente lenta. Así, la expresión general para el cambio de energía libre en un proceso electroquímico, en el que el número de electrones transportados es n , viene dado por:

$$nFE_e \quad [1.3]$$

donde F es la constante de Faraday.

Comparemos este trabajo eléctrico realizado durante la reacción electroquímica con W'_{rev} , el trabajo total que puede obtenerse a partir de la reacción excluyendo el trabajo de expansión. ¿Qué otra clase de trabajo distinto del eléctrico puede obtenerse a partir de la reacción, por ejemplo,

$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ realizada de forma electroquímica? No existe trabajo superficial ni gravitatorio por lo que si este proceso se realiza de forma ideal (es decir, con lentitud infinita, de forma que las diferencias de potencial en la pila sean las características del equilibrio), se tiene que:

$$W'_{\text{rev}} = nFE_e \quad [1.4]$$

Por tanto,

$$-\Delta G_{T,P} = nFE_e \quad [1.5]$$

En este sentido se afirma que, en un convertidor electroquímico de energía, el rendimiento máximo ideal es del 100%, pues, como sucedería en la situación anterior idealizada, si se pudieran realizar las reacciones de forma que los potenciales electródicos se encontraran infinitamente próximos a los valores de equilibrio, la energía eléctrica que se conseguiría a partir de la reacción, sería nFE_e , lo que constituye la totalidad de la variación de energía libre, $\Delta G_{T,P}$, que es la máxima cantidad de trabajo útil que se puede obtener a partir de una reacción química.

Este resultado fundamental es alentador para la conversión electroquímica de la energía. Presenta una ventaja clara y única sobre el rendimiento de los convertidores clásicos de energía térmica sometidos a la limitación de eficacia o rendimiento de Carnot. Precisamente aquí radica la atractiva potencialidad de la conversión de la energía de las reacciones químicas en electricidad.

Sin embargo, toda la diferencia de energía entre los reactivos y los productos de una reacción electroquímica no está disponible, ni siquiera por el método electroquímico, ya que parte de la misma se dilapida en un proceso de tipo fundamental relacionado con el orden y el desorden, es decir, las variaciones de entropía que también se producen durante las reacciones

químicas. De acuerdo con la expresión de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔH (variación de entalpía) corresponde al cambio total de energía entre los reactivos y los productos de una reacción. Por tanto, el rendimiento de un proceso electroquímico ideal, viene mejor definido por la siguiente expresión:

$$\epsilon_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFE_e}{\Delta H} \quad [1.6]$$

De esta forma se deduce, a partir de la ecuación [1.6], que no existe ningún rendimiento único general que pueda darse como el rendimiento intrínseco máximo de un convertidor electroquímico de energía.

1.4. PILAS DE COMBUSTIBLE.

1.4.1. Historia de las pilas de combustible.

La ávida necesidad de búsqueda de formas alternativas de transformación de la energía ya se palpaba a finales del siglo XIX entre los científicos de la época. En 1894 en la reunión inaugural de la Busen Gesellschaft, el químico alemán Wilhelm Ostwald (1853-1932) propuso sustituir los motores térmicos por convertidores de energía electroquímicos (pilas electroquímicas o baterías recargables). Estas nuevas máquinas podrían convertir directamente en electricidad la energía química contenida en los combustibles sin necesidad de transformarla primero en calor a través de un ciclo termodinámico ineficiente. Ésta era una propuesta esperanzadora porque ya no se necesitarían calderas de vapor ni mechero, no se produciría hollín, humos y otras formas de contaminación y lo más importante, no estarían limitadas por la relación de Carnot y, por tanto, a una pérdida intrínseca de rendimiento. Ostwald esperaba que la máquina de vapor, cuya eficiencia era del 10%, fuera reemplazada por una máquina eficiente y no contaminante que generase electricidad directamente a partir de las fuentes de energía.

Los convertidores de energía, pila electroquímica o batería recargable, se basan en reacciones electroquímicas, la diferencia entre ellos radica en que en la batería recargable, la energía (electricidad) se obtiene a partir de los mismos materiales que forman los electrodos, esto es, la batería está formada por una electrodo oxidable (combustible) y otro reducible (oxidante) que se va consumiendo durante todo el proceso. En una pila de combustible, la energía química proviene de unas corrientes continuas de combustible y oxidante que se alimentan desde el exterior del reactor no estando por tanto limitadas.

Como en tantas otras ocasiones a lo largo de nuestra evolución científica, los principios básicos que sustentan la actual tecnología de las pilas de combustibles se descubrieron mucho antes de que sus aplicaciones pudieran ser imaginables. Sir William Grove (1811-1896) (figura 1.2a) juez galés y honorable científico, logró el desarrollo de los primeros prototipos de laboratorio que convertían la energía química del combustible directamente en energía eléctrica sin procesos de conversión intermedios. Su dispositivo se basaba en la reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno, usando un ánodo y un cátodo de platino negro inmersos en ácido sulfúrico a temperatura ambiente. Estos dispositivos, denominados por él “batería de gas” (ver figura 1.2b), es lo que hoy en día conocemos como “pila de combustible”. Los resultados fueron publicados en 1839 y en 1845 hizo la demostración definitiva de su sistema (Grove, 1839). Por ende, actualmente se le conoce como el “Padre de las Pilas de Combustible”.

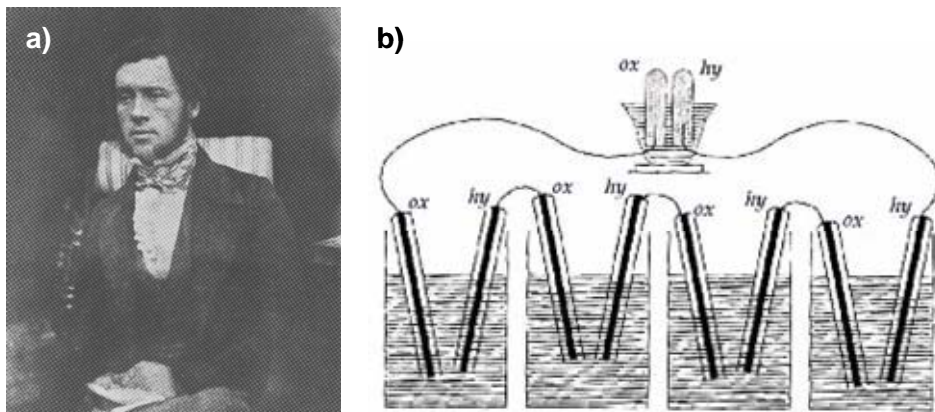


Figura 1.2. a) Sir William Robert Grove jurista de profesión y científico de vocación. b) Diagrama de una pila de Grove donde la energía eléctrica producida se usaba para generar hidrógeno y oxígeno en la celda superior más pequeña.

Más tarde, en 1889, Ludwing Mond y Charles Langer, realizaron algunas modificaciones de la batería de gas de Grove para utilizar aire y los gases del carbón industriales. La pila construida consistía en dos electrodos separados por un pequeño hueco que contenía un material poroso en el que estaba retenido un electrolito concentrado. Cuando los electrodos se ponían en contacto con el combustible y oxidante adecuados se generaba una corriente continua con pérdidas mínimas.

A principios del siglo XX los intentos de conseguir una pila de combustible que convirtiera la energía almacenada en electricidad fallaban debido a la falta de conocimiento de los materiales y la cinética electroquímica (Bockris, 1980). El desconocimiento de lo que significaba la sobretensión (caída de potencial de la pila respecto al valor correspondiente a la condición de reversibilidad) y la ausencia de un modelo sobre la transferencia de cargas eléctricas en las interfases, fue el causante de que se adoptara el uso de los motores térmicos para la transformación de la energía, aun sabiendo las consecuencias que conllevaba: contaminación, falta de rendimiento, etc. Se descubrió el petróleo y rápidamente se adaptó a numerosas máquinas. La

máquina de vapor se mejoró, llegando a alcanzar una eficiencia del 40% y se empezó a utilizar el motor de combustión interna.

Sin embargo, las pilas de combustible seguían presente en la mente de muchos científicos. En 1899, Nernst comprobó que al calentar a alta temperatura ciertos óxidos, por ejemplo la circonita², conducían la corriente eléctrica (Nernst, 1899). En 1937, Baur y Preis idearon una pila de combustible usando circonita como electrolito. Se comenzaba a hablar de circonita como electrolito en los artículos de interés científico, llegándose incluso a discutir la dependencia de la conductividad con la composición de la circonita estabilizada con óxido de calcio y con itria. Se adoptó la circonita estabilizada con itria (YSZ, Ytria Stabilized Zirconia) como electrolito estándar, y en 1962, Weissbart y Rucka, investigadores de la Westinghouse Electric Corporation construyeron una pila de combustible con un electrolito compuesto por un 85% de ZrO_2 y un 15% de CaO con electrodos de platino. El cátodo se alimentaba con oxígeno puro y el ánodo con hidrógeno o metano.

En Europa Occidental y en Norteamérica sólo se comprendieron de un modo generalizado los fundamentos de la electródica a partir de 1950 aunque los conocimientos no se aplicaron a la teoría de los convertidores de energía hasta después de 1960. Antes de 1950, no se comprendía la causa de que una pila electroquímica no actuase al potencial de equilibrio, E_e , cuando la corriente era lo suficientemente pequeña para que las componentes óhmicas y de difusión (η_o y η_c) fueran aproximadamente cero. Hasta 1955 la situación técnica para los convertidores permaneció en la oscuridad, incluso para su discusión cualitativa. Se empleó la palabra polarización para describir la pérdida de potencia de la pila y, por tanto, de su energía cuando la misma trabaja espontáneamente.

² El Zr como elemento fue descubierto en 1890.

El verdadero interés en las pilas de combustible, como un generador de energía práctico, no vino sino hasta comienzo de los años sesenta, cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó las pilas de combustible en lugar del generador nuclear y de la costosa energía solar. Fueron pilas de combustible las que proporcionaron electricidad y agua a las naves espaciales Géminis y Apollo. La crisis de la energía que se vivió en 1973 y, posteriormente la primera guerra del golfo dieron un fuerte empuje para la financiación de numerosos proyectos de investigación y pilas de combustible. Los gobiernos de los países industrializados han apostado por la financiación de programas I+D en células electroquímicas del tipo pila de combustible. Ya funcionan en algunas ciudades europeas, entre ellas Hamburgo, Londres, Madrid y Barcelona, varios autobuses equipados con pilas de combustible poliméricas que consumen hidrógeno, ver figura 1.3.



Figura 1.3. Prototipo de vehículo eléctrico no contaminante.

Por último, hay que destacar que la tecnología de materiales ha jugado y seguirá jugando un gran papel en el desarrollo de las pilas de combustible y de sistemas avanzados de baterías. Los problemas ocasionados por la alta temperatura de trabajo al usar YSZ como electrolito, han animado a los científicos a estudiar nuevos tipos de materiales que mejoren las características de operación de las pilas.

1.4.2. Descripción de una pila de combustible.

Una pila de combustible es un sistema que transforma la energía química contenida en un combustible³ en potencia eléctrica mediante un proceso electroquímico isoterma (Minh y Takahashi, 1995). Al utilizar directamente la energía química del combustible (entalpía libre) a la temperatura de operación para convertirla en energía eléctrica, el proceso no está sujeto a las limitaciones del ciclo de Carnot. Las pilas de combustible tienen un rendimiento real de hasta el 70%, siendo de un 50% en las peores condiciones, cotas de eficiencia que jamás alcanzarán los sistemas convencionales térmicos. Las pérdidas irreversibles asociadas a los procesos electroquímicos están relacionadas con problemas de cinética y de resistencia interna, ya que no sólo tiene lugar la transferencia de carga sino también la de masa.

El dispositivo es conceptualmente muy simple (Kudo, 1990), consiste en dos electrodos separados por un electrolito que sirve como puente para el intercambio de iones pero que impide el paso de electrones (ver figura 1.4). El combustible (normalmente H₂, aunque también puede ser metanol o hidrocarburos de cadena corta) se alimenta de forma continua al ánodo donde se oxida y los electrones se envían a un circuito externo. El oxidante (por ejemplo, el oxígeno del aire) se alimenta al cátodo donde se reduce aceptando los electrones desde el circuito externo. El flujo de electrones entre el ánodo y el cátodo a través el circuito externo produce electricidad (corriente continua). La función del electrolito es conducir los iones entre los dos electrodos.

³ En forma líquida o gaseosa.

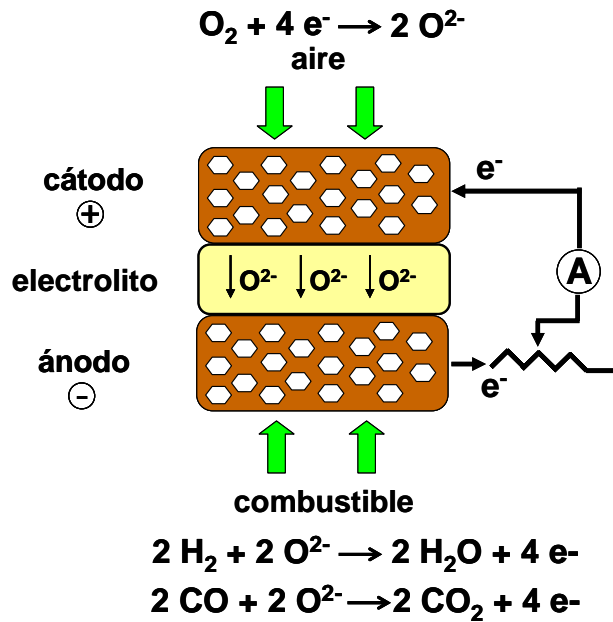


Figura 1.4. Esquema de la estructura y funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido.

Una de estas celdas individuales genera un voltaje cercano a un voltio. Para las aplicaciones que requieren mayor voltaje y alta potencia, las celdas de combustible se conectan en serie mediante interconectores o placas separadoras. De esta forma, se consiguen alcanzar mayores valores de diferencias de potencial, obteniéndose lo que se conoce como “emparedado” de varias capas, ver figura 1.5.

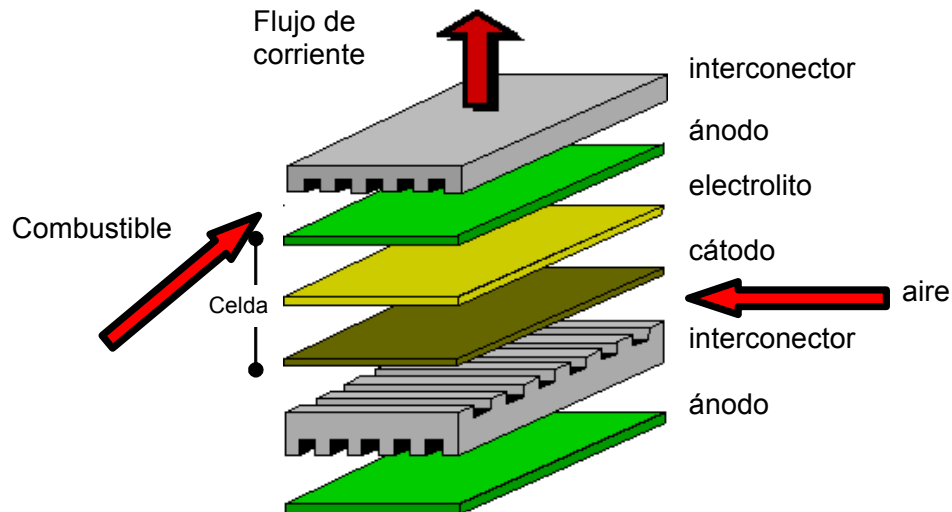


Figura 1.5. Diseño del empalme de celdas, también llamado apilamiento.

Las funciones de los componentes de las pilas de combustible son las siguientes:

-Electrodos: Ánodo y cátodo. En el cátodo se produce la reacción de reducción que da lugar a especies móviles que atraviesan el electrolito y llegan al ánodo donde reaccionan con el combustible, oxidándolo y produciendo electrones (energía eléctrica). Además, los electrodos proporcionan una superficie porosa donde las reacciones de oxidación-reducción puedan tener lugar y conducen los iones desde o hacia la interfase.

-Electrolito: Constituye el centro de la pila de combustible y es el encargado de la conducción iónica entre los electrodos, permitiendo de esta forma cerrar el circuito eléctrico de la celda. A su vez proporciona una barrera física para separar las corrientes de gases del combustible y oxidante en una misma celda.

-Interconector: Proporciona la conexión en serie entre celdas electroquímicas adyacentes. Constituye una barrera separadora de la

alimentación del combustible y del oxidante entre dos celdas adyacentes, y, por último, funciona como un colector de corriente asegurando que el flujo de electrones alcance a todas las celdas que componen la pila.

Las principales ventajas que presentan las pilas de combustible son:

- Alta eficiencia en la conversión energética.
- Generación de agua como subproducto cuando se utiliza hidrógeno como combustible.
- No son ruidosas.
- Respuesta rápida a las variaciones de la demanda energética.
- Construcción modular que facilita el cambio de escala energética.
- Versatilidad en cuanto a su localización, por lo tanto, ahorro en las pérdidas por transporte energético.
- Flexibilidad en el tipo de combustible usado, hidrógeno, gas natural, metano, metanol, etanol, gasolina, etc.
- Producción menor de contaminantes (productos de reacción no contaminantes en el caso de la utilización de hidrógeno como combustible).

1.4.3. Tipos de pilas de combustible.

Hay varias formas de clasificar las pilas de combustible siendo la más habitual en función del tipo de electrolito que utilizan⁴. En la figura 1.6 se muestra esquemáticamente los principales tipos de celdas y las reacciones que tienen lugar.

⁴ La clasificación de los tipos de pilas de combustible y su breve descripción es un resumen de lo expuesto en los siguientes trabajos bibliográficos: a) Steele, B. C. H. *Ceramic International* **1993**, 19, 269. b) Steele, B. C. H.; Heinzl, A. *Nature* **2001**, 414, 345. c) Ormerod, R. M. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 17. d) Brandom, N. P.; Skinner, S.; Steele, B. C. H. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 183.

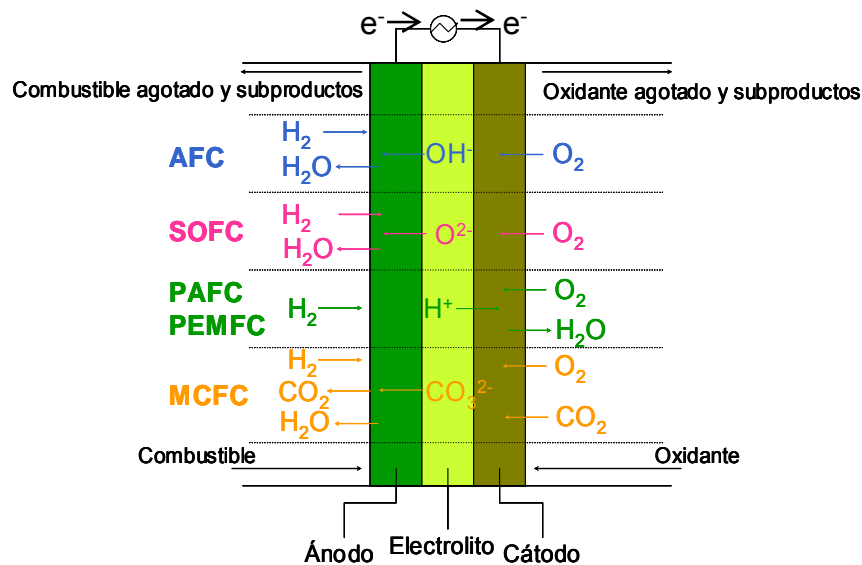


Figura 1.6. Principales tipos de celdas de combustible y sus reacciones electroquímicas.

No todas las pilas de combustibles están en la misma fase de desarrollo; las pilas poliméricas y de ácido fosfórico se hallan en un estado próximos a la comercialización, mientras que el resto está en fase de desarrollo (Acres, 2001). Sin embargo, el uso de una u otra depende de las distintas aplicaciones a las que van destinadas, ya que cada una de ellas está orientada hacia diferentes sectores del mercado. En la tabla 1.1 se muestra un resumen de los tipos de pilas, temperaturas a las que trabajan, usos, ventajas e inconvenientes más importantes.

Tabla 1.1. Principales tipos de celdas de combustible.

Tipo	Electrolito	Temperatura de operación (K)	Usos	Ventajas	Desventajas
Alcalina (<u>AFC</u>)	Disolución acuosa de hidróxido potásico.	363-373	Espacio. Militar.	Reacción catódica más rápida. Mayor eficiencia.	Sensible a impurezas.
Óxidos sólidos (<u>SOFC</u>)	Oxido mixto de Zr e Y.	873-1273	Generación estacionaria.	Uso de diversos combustibles. Cogeneración. Electrolito sólido. Tolera impurezas.	Fatiga debida a la alta temperatura de trabajo. Arranque lento.
Membrana polimérica (<u>PEMFC</u>)	Polímero sólido.	333-373	Generación estacionaria. Portátiles. Vehículos.	Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento. Baja temperatura. Arranque rápido.	Catalizadores costosos. Sensible a impurezas en H ₂ u otro combustible.
Ácido fosfórico (<u>PAFC</u>)	Ácido fosfórico líquido.	448-473	Generación estacionaria. Portátiles.	85 % eficiencia en cogeneración de electricidad y calor. Acepta H ₂ impuro.	Catalizador de Pt. Baja corriente y potencia. Gran peso y volumen.
Carbonatos fundidos (<u>MCFC</u>)	Carbonatos de litio, sodio y potasio fundidos.	873-1173	Generación estacionaria.	Mayor eficiencia. Catalizadores más baratos.	Corrosión debido a altas temperaturas. Baja vida útil.

1.4.3.1. Pilas de combustible alcalinas, AFCs.

Las pilas de combustible alcalinas, AFCs (Alkaline Fuel Cells), fueron unas de las pioneras. Antiguamente, fueron utilizadas por la NASA en misiones espaciales para suministrar energía eléctrica y agua. Hasta hace poco tiempo eran demasiado costosas para su aplicación comercial pero actualmente algunas compañías están reexaminándolas para reducir los costes y usarlas en un futuro en automóviles y submarinos.

El electrolito de una AFC es una disolución acuosa de hidróxido de potasio, los electrodos suelen ser de níquel y óxido de níquel o de carbono dopado con platino. El ánodo se alimenta con hidrógeno y el cátodo con oxígeno. Para poder trabajar con estos gases a baja presión y conseguir las

temperaturas señaladas, se requiere el empleo de catalizadores de metales nobles.

En la figura 1.7 se muestra un esquema del funcionamiento y las reacciones que tienen lugar en los electrodos de una AFC. En el ánodo, el hidrógeno reacciona con los iones OH^- , produciéndose agua y electrones. Los electrones van al cátodo a través del circuito externo, originando corriente eléctrica. En el cátodo reaccionan con el oxígeno y con agua, produciéndose más iones OH^- , los cuales se mueven a través del electrolito, llegando al ánodo y reemplazando a los que ya se habían gastado. En el ánodo se produce más agua que la que se gasta en el cátodo.

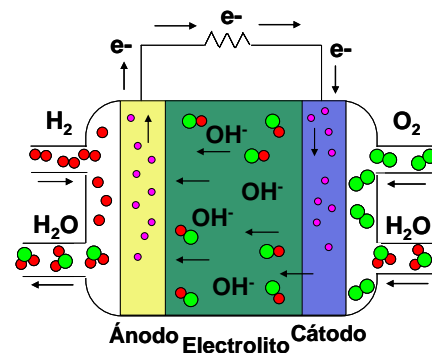
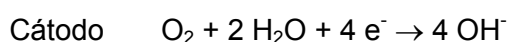
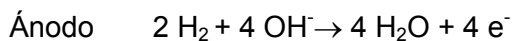


Figura 1.7. Esquema de la estructura y funcionamiento de una AFC.

La principal ventaja que ofrecen las AFC es la baja temperatura de operación, lo que prolonga la vida de los componentes. La tensión de las celdas suele ser 0.8 V y la densidad de corriente es aproximadamente $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Su vida útil es de un año en su desarrollo tecnológico actual.

Uno de los mayores problemas que surgen en este tipo de pilas es que el hidrógeno (combustible) y el oxígeno (oxidante) han de ser de gran pureza, con nula concentración de CO o de CO_2 , ya que estos pueden reaccionar con el electrolito formando carbonatos, lo que reduce considerablemente la eficiencia.

1.4.3.2. Pilas de combustible de óxido sólido, SOFCs.

Las pilas de combustible de óxido sólido, SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) utilizan un electrolito sólido cerámico que reduce la corrosión y elimina los problemas asociados al uso de los electrolitos líquidos. Estas pilas poseen numerosas ventajas sobre los demás tipos (Dokiya, 2002) ya que no utilizan metales nobles, no llevan ningún tipo de líquido y el electrolito no se modifica. Existe también una gran versatilidad en los gases que pueden ser utilizados como combustibles por ejemplo, el hidrógeno, monóxido de carbono, metanol, hidrocarburos ligeros y pesados, naftas, etc., (Steele, 1987). Además, es el tipo de pilas que más resisten al envenenamiento por azufre, presente como impureza en el combustible. Sin embargo, para que los electrolitos cerámicos más comunes puedan alcanzar una conductividad iónica aceptable es necesario trabajar a temperaturas cercanas a los 1273 K, lo que también, por un lado, favorece una reacción cinética rápida y por otro, la posibilidad de un reformado interno de los hidrocarburos y el aprovechamiento útil del calor generado en sistemas de cogeneración, alcanzándose una alta eficiencia en el aprovechamiento del combustible.

También es importante destacar el bajo impacto medioambiental de los gases eliminados durante el proceso, fundamentalmente agua. Respecto al CO₂ (producto que se elimina cuando se utilizan CO o CH₄ como combustible) éste puede a su vez hidrogenarse y reciclarse. Por otra parte, este tipo de pilas no son ruidosas y no poseen elementos móviles, en los que se producirían pérdidas de energía por fricción. También se pueden ubicar en lugares próximos a los puntos de consumo evitándose así, los costes por transporte. Por último, tampoco precisan refrigeración, lo que elimina la posibilidad de vertidos a ríos, lagos, etc. siendo el impacto medioambiental mínimo.

El material preferido hoy en día como electrolito es la circona estabilizada con itria, un conductor excelente de iones óxido a altas temperaturas. El ánodo suele ser de circona/níquel poroso y el cátodo es una manganita de lantano dopada con estroncio.

En la figura 1.8 se muestra un esquema del funcionamiento y las reacciones que tienen lugar en los electrodos de una SOFC. En el ánodo, el hidrógeno, el monóxido de carbono o el metano reaccionan con los iones O^{2-} del electrolito para producir agua, dióxido de carbono o mezcla de ellos, respectivamente, y generar electrones que llegan a través de un circuito externo al cátodo donde reaccionan con el oxígeno del aire y forman de nuevo iones óxidos que se incorporan al electrolito.

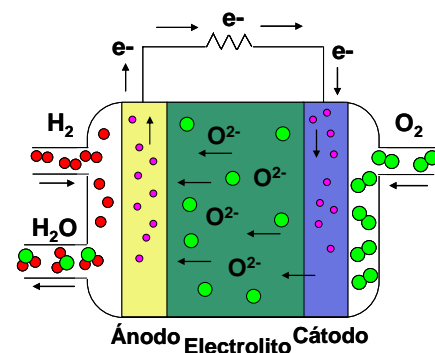
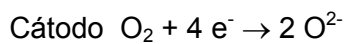
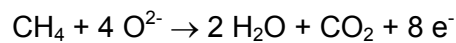
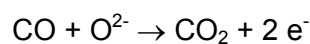
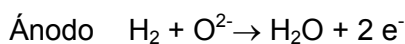


Figura 1.8. Esquema de la estructura y funcionamiento de una SOFC.

Las SOFCs han alcanzado tensiones de 0.6 V y densidades de corriente cercanas a los $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Su vida útil está cercana a las 30000 horas y pueden soportar un número bastante considerable de ciclos de calentamiento/enfriamiento, aunque su alta temperatura de operación hace que el tiempo de arranque sea bastante grande y las prestaciones de las celdas muy sensibles a la variaciones de temperatura. Por otro lado, permiten la cogeneración.

1.4.3.3. Pilas de combustible de membrana polimérica, PEMFCs.

Las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico o comúnmente denominadas pilas de combustible poliméricas, PEMFCs (Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cells) utilizan como combustible hidrocarburos reformados, como oxidante aire y como electrolito un polímero sólido. Al tener una densidad de potencia alta y bajas temperaturas de operación son ideales para su uso en automóviles o en pequeños dispositivos como teléfonos móviles, videocámaras etc. Esta membrana es un aislante electrónico y un excelente conductor de protones. Los materiales usados son polímeros fluorocarbonados, similar al teflón, al cual se le añaden grupos sulfónicos, por ejemplo, la membrana de Nafion[®]. Estas moléculas ácidas están fijas en el polímero, pero sus protones están libres y pueden moverse a través de la membrana. Como el electrolito es sólido, no se producen pérdidas del mismo y se eliminan los problemas de corrosión, cristalización y seguridad asociados a los electrolitos líquidos, permitiendo también establecer una diferencia de presión a través de él, lo que permite trabajar con el combustible a baja presión y el aire a alta para optimizar el comportamiento.

En la figura 1.9 se muestra un esquema del funcionamiento y las reacciones que tienen lugar en los electrodos de una PEMFC.

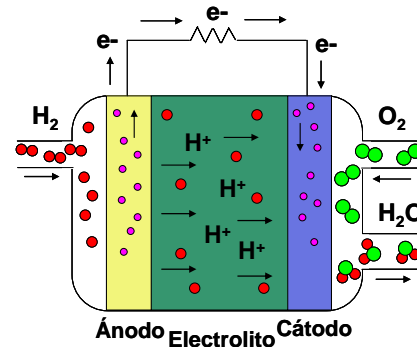
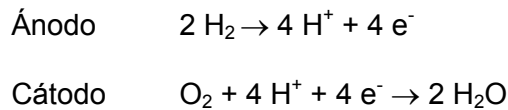


Figura 1.9. Esquema de la estructura y funcionamiento de una PEMFC.

El ensamblaje de la pila es muy sencillo ya que el electrolito parece una hoja de gelatina y se maneja fácilmente. El ánodo y el cátodo están separados del electrolito por una fina lámina de platino (capa catalíticamente activa, que actúa como colector de corriente y permite el transporte de gases y agua a través de ella) que se aplica sobre una de las caras de la superficie porosa de grafito, previamente impermeabilizada con teflón. El electrolito se introduce entre el ánodo y el cátodo y los tres componentes se sellan mediante calor y presión, dando lugar a una celda que mide menos de un milímetro de ancho. El uso de platino como catalizador hace que el coste sea muy elevado, pero su empleo se ha reducido con la mejora de los materiales usados y de las técnicas de fabricación. La principal desventaja es el efecto negativo del CO, presente en la corriente de combustible que entra a la pila, que es absorbido por el platino bloqueando el acceso del hidrógeno al ánodo.

En función del tipo de membrana que se use como electrolito las prestaciones de las PEMFCs pueden variar mucho, como media, se consiguen 0.7 V de tensión y densidades de corriente que varían entre 530-900 mA·cm⁻². Su vida útil es cercana a las 50000 horas.

1.4.3.4. Pilas de combustible de ácido fosfórico, PAFCs.

Las pilas de combustible de ácido fosfórico, PAFCs (Phosphoric Acid Fuel Cells) son las más desarrolladas a nivel comercial y ya encuentran su uso en aplicaciones tan diversas como clínicas y hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, aeropuertos etc.; también son adecuadas para la producción de electricidad doméstica. Las PAFCs utilizan el ácido fosfórico como electrolito. Éste se encuentra contenido en una matriz de carburo de silicio y teflón como aglomerante de las partículas catalizadoras. La estructura porosa de esta matriz hace que el ácido quede retenido por capilaridad. Aún así, parte del mismo puede perderse con las corrientes de combustible y oxidante, por lo que hay que hacer continuas reposiciones. Como cátodo y ánodo se usan electrodos de carbono poroso con platino como catalizador. El combustible es hidrógeno (el reformando del gas natural ha de realizarse fuera de la pila) y el oxidante es oxígeno o aire.

En la figura 1.10 se muestra un esquema del funcionamiento y las reacciones que tienen lugar en los electrodos de una PAFC. En el ánodo el hidrógeno se oxida dando lugar a dos protones, los cuales atraviesan el electrolito hasta el cátodo. Los dos electrones producidos también en el ánodo pasan por un circuito externo hasta el cátodo, aquí se combinan con el oxígeno y los protones dando lugar a agua. El agua como subproducto del proceso se elimina como vapor en la zona del cátodo. Por tanto, el sistema debe operar a temperaturas cercanas a los 463 K. A temperaturas menores, el agua quedaría atrapada en el electrolito y no se podría eliminar; y a mayores el ácido fosfórico descompone. El exceso de calor del apilamiento de celdas se elimina dotando a las láminas de carbono de canales de enfriamiento, a través de los cuales pasa aire o un líquido refrigerante (agua). La densidad de potencia de este tipo de pilas está en torno a $0.18 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

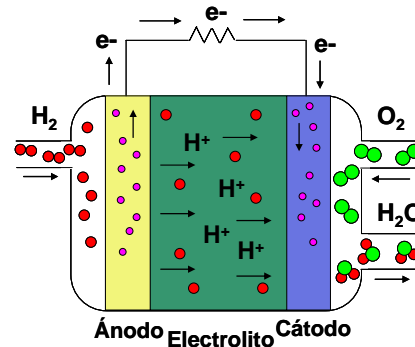
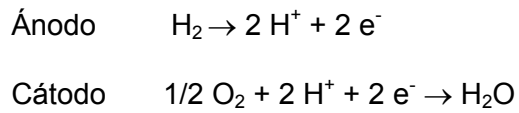


Figura 1.10. Esquema de la estructura y funcionamiento de una PAFC.

1.4.3.5. Pilas de combustible de carbonatos fundidos, MCFCs.

Las pilas de combustible de carbonatos fundidos, MCFCs (Molten Carbonate Fuel Cells) fueron ensayadas por primera vez por Broers y Ketelaar en la década de los cincuenta. Estas pilas prometían altas eficiencias combustible-electricidad y la habilidad para consumir directamente carbón como combustible. Aunque a fecha de hoy se ha demostrado que el funcionamiento directo con carbón no es viable, si se ha visto que puede estar alimentada con GLPs⁵ y gas natural.

La MCFC utiliza una mezcla de carbonatos de litio y potasio fundidos como electrolito. La composición puede variar, aunque típicamente suele ser equimolecular (LiKCO_3). A la temperatura de operación, 923 K, el fundido es un buen conductor iónico. Además, al trabajar a alta temperatura no se precisan catalizadores de metales nobles. El electrolito está contenido en una matriz cerámica porosa e inerte ($\alpha\text{-LiAlO}_2$) y los electrodos suelen estar basados en níquel. El ánodo está compuesto por polvo de níquel sinterizado, con porosidad elevada, al que normalmente se le añade cromo para prevenir

⁵ El término GLP se refiere a gas licuado del petróleo.

aglomeraciones; el cátodo está compuesto por óxido de níquel con algo de litio.

En comparación con otras tecnologías, una MCFC es capaz de operar a una diferencia de potencial real mayor que una PAFC a la misma densidad de corriente. Por lo tanto, teóricamente, una MCFC debería ser para la misma potencia, más pequeña y más barata que una PAFC con las mismas características. Además, la MCFC produce un exceso de calor que puede utilizarse en una turbina para generar electricidad adicional.

En la figura 1.11 se muestra un esquema del funcionamiento y las reacciones que tienen lugar en los electrodos de una MCFC. La reacción anódica ocurre entre el hidrógeno y los iones carbonatos del electrolito, lo que da como productos CO_2 y H_2O , además de liberar electrones que migran al cátodo a través del circuito externo. La reacción catódica combina el O_2 , el CO_2 y los electrones provenientes del ánodo, produciéndose nuevamente iones carbonatos que se unen al electrolito. Debido a la necesidad de CO_2 en la corriente oxidante se requiere de un sistema que recoja el CO_2 proveniente del ánodo para mezclarlo con la corriente oxidante que llega al cátodo.

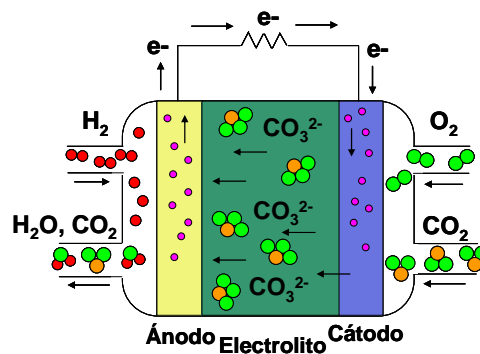
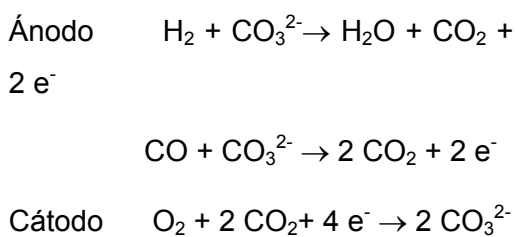


Figura 1.11. Esquema de la estructura y funcionamiento de una MCFC.

La principal desventaja de este tipo de pilas está asociada al cátodo poroso de NiO, donde la disolución del mismo en el electrolito de carbonato

fundido y posterior precipitación del níquel puede cortocircuitar eventualmente la pila.

1.5. ESTUDIO DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.

1.5.1. Descripción de una célula SOFC.

El funcionamiento de una SOFC se esquematiza en la figura 1.12. El combustible (hidrógeno, monóxido de carbono o metano) llega hasta el ánodo donde reacciona con los iones óxido procedentes del electrolito formando agua y eventualmente CO_2 . A su vez, libera electrones que llegan al cátodo a través de un circuito externo produciendo la corriente eléctrica. En el cátodo, el oxidante (oxígeno) se combina con los electrones para formar los iones óxido que pasan al electrolito. El hidrógeno es el combustible más usado en las SOFCs debido a su alta reactividad electroquímica y su posibilidad de obtención a partir de combustibles más frecuentes como hidrocarburos, alcoholes, etc. El oxígeno es el oxidante más común y puede ser alimentado como aire. Las reacciones que tienen lugar en las SOFCs están mostradas en la figura 1.12.

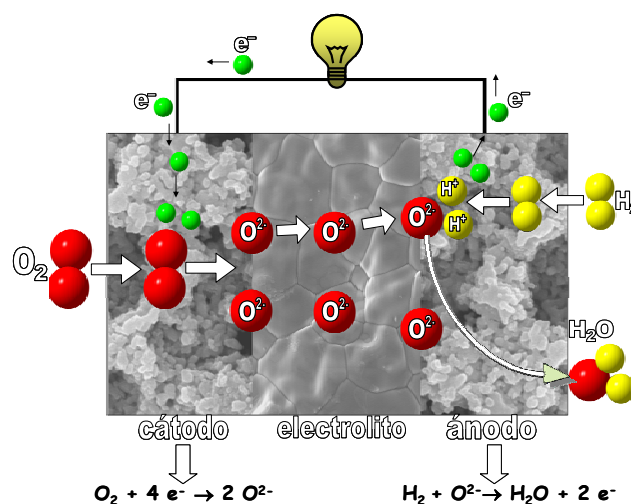


Figura 1.12. Esquema del funcionamiento de una célula de combustible SOFC (Imagen de SEM de una sección de una pila SOFC tradicional).

En las condiciones típicas de trabajo (con hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante) una célula simple produce un potencial inferior a 1 V. En la práctica las SOFCs no trabajan individualmente, sino que se conectan en serie-paralelo para conseguir potenciales y potencia mayores, respectivamente. El interconector (material que conecta el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente) suele ser la cromita de lantano, LaCrO_3 . Las propiedades y funciones de cada uno de los componentes se describirán posteriormente.

1.5.2. Diseños de células tipo SOFC.

En los últimos años se han desarrollado muchos diseños para las celdas de combustible tipo SOFC. Actualmente se han propuesto cuatro configuraciones de apilamientos de células: planar, tubular, monolítica y de células segmentadas en serie; de las cuales las tres primeras son las más importantes. Estos diseños se diferencian básicamente en la forma de la celda, en la geometría de los canales de flujo y en la relación tamaño-espesor de los elementos constituyentes.

Cualquier tipo de pila tiene que ser diseñada para obtener la densidad de corriente eléctrica y potenciales deseados con las mínimas pérdidas energéticas posibles; esto supone distintos aspectos a tener en cuenta: la celda debe de poseer buena integridad mecánica, de manera que no haya tensiones ni problemas con el ensamblaje de los componentes a la temperatura de trabajo; su configuración eléctrica debe asegurar cortos pasos de corriente y buenos contactos entre los componentes de manera que se minimicen las pérdidas de tipo óhmico; debe de estar bien sellada y asegurar una distribución homogénea del combustible entre las celdas que la componen y poseer una buena distribución térmica, ya que la temperatura debe de ser constante, sin gradientes ni tensiones térmicas originadas en el calentamiento o enfriamiento de los componentes.

1.5.2.1. Diseño plano.

En la configuración plana los electrodos y el electrolito son láminas delgadas que se disponen unos encima de los otros, conectados en serie (Minh, 1993). La forma de estas láminas puede ser cuadrada, rectangular, circular o hexagonal. En estos apilamientos el material interconector sirve como un separador de gas bipolar, conectando el ánodo y el cátodo de celdas adyacentes. En la figura 1.13 se puede observar el diseño de una celda plana para una pila de combustible de óxido sólido.

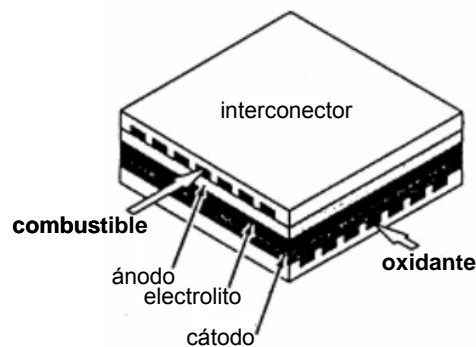


Figura 1.13. Esquema del diseño plano para las celdas SOFCs.

Los avances en la tecnología e ingeniería de materiales han contribuido al creciente interés por las células SOFC planas. Esta configuración se adopta usualmente en otros tipos de pilas de combustible ya que presentan la posibilidad de trabajar a temperaturas más bajas al reducirse el espesor del electrolito, al tiempo que se minimiza la resistencia eléctrica. Otra importante ventaja de este diseño es la facilidad de fabricación de los componentes planos que constituyen la celda, los cuales pueden prepararse independientemente. Esto es muy favorable en el caso de los dos componentes densos, electrolito e interconector, ya que pueden sinterizarse independientemente, lo que minimiza las interacciones químicas durante el proceso y ofrece múltiples opciones de preparación. El principal problema de este tipo de diseño es que requiere de materiales sellantes entre las láminas

de electrodo-electrolito (vidrios, cementos o cerámicas) que tienden a reaccionar con los componentes de la célula a la temperatura de trabajo.

1.5.2.2. Diseño tubular.

En el diseño tubular se deposita una lámina del cátodo poroso sobre un tubo soporte (Kendall, 1993). El electrolito denso cubre todo el cátodo excepto en una franja a lo largo de la celda que se cubre con el material interconector. Por último, el ánodo poroso cubre la superficie del electrolito. El oxidante entra por el interior del tubo y el combustible fluye por fuera del mismo. En la figura 1.14a se ilustra un esquema de una celda SOFC tubular. En los primeros diseños el tubo soporte era de circonita estabilizada con calcio, material muy poroso que permitía el paso del aire al cátodo mientras la celda estaba en operación. Posteriormente, este tubo se reemplazó por uno de manganita de lantano (LaMnO_3) donde el propio tubo sirve de cátodo para la pila.

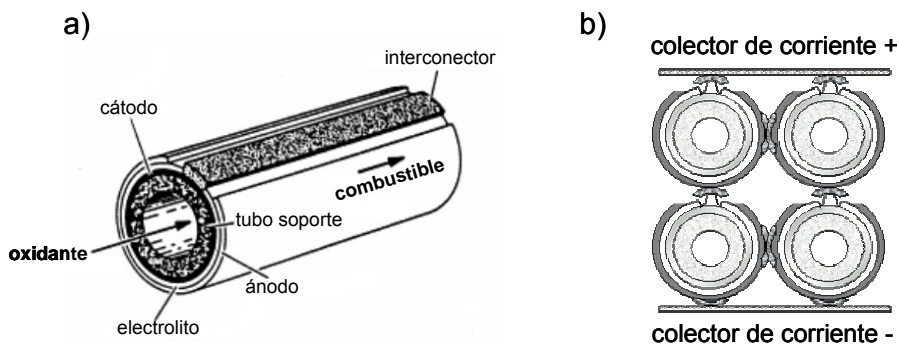


Figura 1.14. a) Esquema de una pila SOFC tubular. b) Apilamiento de celdas tubulares en serie-paralelo.

Las células individuales tubulares se ensamblan en lote mediante conexiones serie-paralelo con colectores de corriente de níquel. En la figura 1.14b se muestra un esquema de apilamiento de celdas tubulares en serie-paralelo. En el sistema se conecta el ánodo de una célula con el cátodo de la

siguiente en serie (uniones verticales en la figura); y el ánodo de una celda con el de la adyacente en paralelo (uniones horizontales en la figura).

Entre los diseños tubulares cilíndricos se pueden diferenciar aquellos cuyo diámetro es inferior a 15 mm, a los que se denominan simplemente tubulares, y aquellos cuyo diámetro es inferior a 5 mm, que reciben el nombre de microtubulares. Estas celdas microtubulares presentan dos grandes ventajas con respecto a las anteriores. En primer lugar, como la densidad de potencia que puede suministrar una pila es inversa al diámetro que presenta, estos microtubos tendrán mayor densidad de potencia para un mismo volumen. El segundo beneficio es que estas microceldas son muy resistentes al choque térmico. Aun así tienen la desventaja de que debido a su pequeño tamaño son difíciles de manejar y las conexiones entre ellas son complicadas.

1.5.2.3. Diseño monolítico.

El diseño monolítico data de 1989 (Minh, 1989). Está formado por una triple capa ánodo-electrolito-cátodo colocada en forma de zig-zag y unida a unidades idénticas por un material de interconexión, ver figura 1.15.

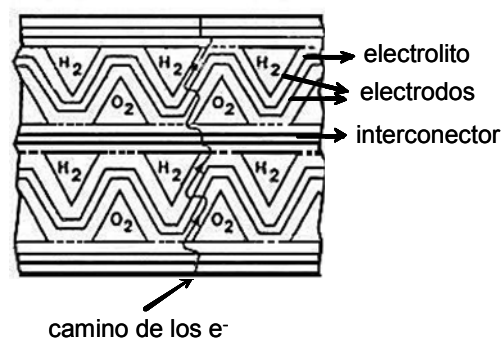


Figura 1.15. Esquema del diseño monolítico para pilas de combustible SOFC.

El espesor de las capas es muy pequeño para intentar evitar así las caídas del tipo óhmico. En la figura 1.15 se muestra también el camino que recorren los electrones que son recogidos posteriormente en un colector.

Esta estructura monolítica conlleva una serie de túneles o canales por los que circulan los gases combustible y oxidante en direcciones bien paralela (figura 1.16a, configuración en flujo paralelo) o bien perpendicular (figura 1.16b, configuración en flujo cruzado). En el caso de flujo paralelo, el combustible y el oxidante circulan paralelos en canales adyacentes formados por el ánodo-electrolito-cátodo y láminas de ánodo-interconector-cátodo. En la versión de flujo perpendicular o cruzado, la celda de combustible consiste en capas planas alternantes de láminas ánodo-electrolito-cátodo y láminas de ánodo-interconector-cátodo separadas por capas de ánodo y cátodo corrugadas.

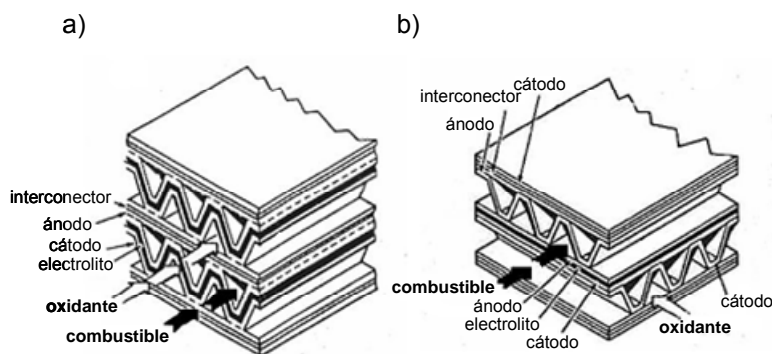


Figura 1.16. a) Configuración de flujo paralelo y b) Configuración de flujo cruzado en una celda SOFC de diseño monolítico.

1.5.3. Características principales de los componentes de una celda SOFC.

Los componentes de una celda de combustible cerámica son: el ánodo, el cátodo, el electrolito, el interconector y el material sellante (en algunos casos). Los requisitos que tiene que cumplir cada componente se detallan a continuación.

1.5.3.1. Electroodos.

Los requerimientos específicos para el ánodo y el cátodo son los siguientes (Takeda, 1987; Minh y Takahashi, 1995; Atkinson, 2004):

1. Estabilidad: deben ser química y físicamente estables en condiciones reductoras en el caso del ánodo y oxidantes para el cátodo. No deben presentar cambios de fases ni de microestructura durante el funcionamiento de la celda.
2. Conductividad: deben presentar suficiente conductividad electrónica a la temperatura de trabajo (al menos $120 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1273 K). Por otro lado, también se requiere que estos materiales posean cierta conductividad de ion óxido.
3. Compatibilidad: deben ser químicamente compatibles con el electrolito, no sólo a la temperatura de trabajo sino también a la temperatura de fabricación de la celda.
4. Expansión térmica: deben poseer unos coeficientes de dilatación térmica volumétrico similares al del electrolito y los otros constituyentes de la celda (aproximadamente $10\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) para evitar roturas y delaminaciones durante la fabricación de la célula y su funcionamiento.
5. Porosidad: deben presentar una elevada porosidad (comprendida entre el 20 y el 50%) tanto para permitir el transporte del gas a los sitios de reacción como la salida de los gases procedentes de la reacción electroquímica.
6. Actividad catalítica: deben presentar una apropiada actividad catalítica para favorecer la reacción de oxidación del combustible (zona anódica) o la reducción del oxidante (zona catódica). En el caso de los materiales de

cátodo, también se requiere que sean tolerables a ciertos niveles de contaminantes presentes en el combustible.

Otras características deseables para los materiales de electrodos, desde un punto de vista práctico, son dureza y resistencia mecánica elevadas, facilidad de fabricación y bajo costo.

1.5.3.2. Material de interconexión.

Las unidades básicas que componen una celda (cátodo-electrolito-ánodo) se unen por medio del interconector para conformar una pila. Los requerimientos que debe cumplir dicho material son los siguientes (Minh y Takahashi, 1995):

1. Estabilidad: debe poseer estabilidad química y física en atmósfera oxidante y reductora y soportar altas presiones de gas sin deformarse.
2. Conductividad: debe ser un conductor electrónico, con un valor de conductividad mínimo de $4\text{-}10\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a la temperatura de trabajo y ser constante con la variación de la presión parcial de oxígeno.
3. Compatibilidad: debe ser químicamente compatible con los otros componentes de la pila, no sólo a la temperatura de operación, sino también a la de fabricación para evitar segregaciones de fases, cambios en los coeficientes de expansión térmica, pérdidas de sinterabilidad, etc. También, debe tener cierta tolerancia a determinados niveles de contaminantes presentes en el gas combustible.
4. Expansión térmica: debe tener un coeficiente de expansión térmica muy próximo al de los materiales que forman la pila, además, debe de permanecer constante con la variación de la presión parcial de oxígeno.
5. Porosidad: debe ser un material denso e impermeable a los gases.

Además de estos requerimientos, también son deseables otras propiedades, tales como una alta resistencia mecánica, facilidad de fabricación y bajo costo.

1.5.3.3. Material sellante.

El material sellante cumple una doble función en una pila de combustible, en primer lugar separa las fases ánodo/electrolito/cátodo y en segundo lugar constituye la unión cerámica entre ellos impidiendo la difusión/reacción entre el electrolito y los electrodos. Los requerimientos que debe cumplir el material sellante son:

1. Estabilidad: debe poseer estabilidad térmica y química en las condiciones de operación.
2. Compatibilidad: debe ser compatible con el electrolito y los electrodos.
3. Expansión térmica: debe tener un coeficiente de expansión muy próximo al del electrolito y al de los electrodos.

1.5.3.4. Electrolito.

Es el componente central de la pila y su principal misión es transportar los iones entre el ánodo y el cátodo. Son muchos los requisitos que debe cumplir un electrolito para formar parte de una SOFC:

1. Estabilidad: debe ser estable en atmósferas oxidantes y reductoras y ante ciclos térmicos, lo que implica que debe estar constituido de una fase que sea estable en un amplio margen de temperaturas, que no se degrade con el tiempo y que tenga buen comportamiento frente a choques térmicos.
2. Conductividad: debe ser exclusivamente iónica con un valor próximo a $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1273 K.

3. Compatibilidad: debe ser química y físicamente compatible con los otros componentes de la celda a la temperatura de trabajo y de fabricación.
4. Expansión térmica: su coeficiente de dilatación térmica ha de ser semejante al de los electrodos para evitar problemas de fallos en la adherencia.
5. Porosidad: la densidad relativa del material sinterizado debe ser igual o superior al 97% de la teórica o cristalográfica, además, ha de tener escasa permeabilidad para poder asegurar la estanqueidad entre el medio oxidante y reductor.
6. Tenacidad: debe tener una adecuada tenacidad ya que el material va a estar sometido a fuertes presiones durante el funcionamiento de la pila.
7. Resistencia a la fractura: debe tener una adecuada resistencia a la fractura (del orden de 100 MPa a 1273 K).

Otros requerimientos deseables para estos materiales son una alta dureza y resistencia mecánica, facilidad de fabricación y bajo costo.

1.5.4. Materiales constituyentes de los componentes de una celda SOFC.

1.5.4.1. Electroodos.

Ánodo.

En principio, los metales son los materiales más apropiados como ánodos en celdas SOFCs debido a las condiciones reductoras del combustible gaseoso. Como la composición del combustible cambia durante la operación de la célula, el metal no debe oxidarse ni en las condiciones de entrada del combustible ni en las de salida. Considerando además la temperatura de trabajo de una SOFC los metales más apropiados se limitan

principalmente a Ni, Co y a metales nobles (Pd y Pt). El Ni es el que más se usa debido a su bajo coste.

Para conseguir la estructura porosa requerida en el ánodo las partículas de Ni metálico se depositan sobre un soporte de YSZ, formando un “cermet”⁶. Además, este soporte impide el crecimiento de las partículas metálicas a alta temperatura y proporciona al ánodo un coeficiente de expansión térmica aceptablemente próximo al de los otros componentes de la celda. Este soporte se considera “inerte” en cuanto a las reacciones que tiene lugar en el ánodo, pero juega un papel importante en la actividad catalítica del mismo.

La conductividad electrónica del cermet Ni/YSZ depende fuertemente del contenido en Ni y de su microestructura (superficie del soporte y tamaño del grano). Si para una misma cantidad de Ni la superficie del soporte es menor, el contacto entre unas y otras partículas metálicas será mejor y, por tanto el valor de la conductividad electrónica más elevado.

El coeficiente de expansión térmica del cermet, depende de la composición aumentando con el contenido en Ni. Una diferencia significativa entre los coeficientes de expansión del material del ánodo y el de los otros componentes de la celda provocaría roturas o delaminaciones del sistema durante su fabricación o funcionamiento. Se han desarrollado algunas soluciones para intentar minimizar estos efectos, por ejemplo, proveer al cermet y al electrolito de cierta tolerancia para soportar las tensiones mecánicas y controlar el espesor de los componentes de la célula.

La preparación del cermet depende del tipo de diseño de celda que se vaya a usar, generalmente, se parte de una suspensión acuosa de NiO e

⁶ Material compuesto formado por una combinación de materiales cerámicos y metálicos. H. S Spacil fue el primero en reconocer las ventajas del uso de cermets de Ni-circona publicando varias patentes al respecto: Spacil, H. S., U.S. Patent 3, 558, 360, October-1964; modificada en Noviembre de 1967 y Marzo de 1970.

YSZ. Ésta se deposita sobre el electrolito y se calcina. Posteriormente, el NiO se reduce *in situ* a Ni metálico cuando se expone al combustible en la celda en operación lo que incrementa la porosidad del ánodo. La pérdida de contacto entre las partículas de Ni produce una disminución en los valores de conductividad.

Se han ensayado ánodos con Co o Ru como metales presentando buenas prestaciones y ventajas sobre el Ni, pero tienen el inconveniente de ser muy caros. También se están estudiando disoluciones sólidas de óxidos conductores de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 o el uso de CeO_2 como soporte. Recientemente, las perovskitas dobles con fórmula general $Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$ (Huang, 2006) han generado un gran interés como materiales de ánodos cuando funcionan con hidrógeno o metano como combustibles. También se ha encontrado un material derivado del $SrTiO_3$, $La_4Sr_8Ti_{11}Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{37.5}$, que ha demostrado operar en pilas alimentadas con metano, ofreciendo un alto rendimiento y generando voltajes estables con el tiempo y superiores a 1.2 V en circuito abierto y sin deposición de carbono (Ruiz-Morales, 2006). Un rendimiento similar en metano sólo se había obtenido anteriormente usando metales nobles (Pt, Rh, Ru, etc.). La única limitación de este material de ánodo es que presenta una conductividad electrónica no muy elevada por lo que se requiere de un colector de corriente para aplicaciones prácticas.

Cátodo.

Los metales nobles y ciertos óxidos conductores mixtos (iónico-electrónico) son los materiales que se utilizan como cátodo debido a la elevada temperatura de operación de una SOFC. Los metales nobles como el Pt o el Pd no son apropiados en las aplicaciones reales por su elevado costo; así pues, todos los esfuerzos se dirigen hacia el uso de óxidos mixtos que no presenten desajustes en los coeficientes de expansión térmica con los

restantes componentes de la celda, incompatibilidad con el electrolito y falta de conductividad. Actualmente los materiales más empleados son perovskitas del tipo ABO_3 ($A^{III} = La, Pr, Gd$ y $B^{II} = Mn, Co$) destacándose entre ellos la composición $LaMnO_3$ dopada convenientemente (Alder, 1996) por sus mejores propiedades.

$LaMnO_3$ es un conductor electrónico tipo p y su conductividad puede incrementarse mediante sustituciones con iones de menor valencia en el sitio del lantano. La manganita de lantano es ortorrómbica a temperatura ambiente y sufre una transición de fase a una simetría romboédrica por encima de los 873 K. Estos materiales sufren modificaciones en la estequiometría de oxígeno; a alta temperatura el material tiene exceso de oxígeno en condiciones oxidantes y defecto en reductoras. La transición cristalográfica ortorrómbica/romboédrica es muy sensible a la estequiometría del material y por eso se conocen diferentes temperaturas de transición en muestras de $LaMnO_3$ con diferentes grados de no-estequiometría de oxígeno: 558 K (Subba, 1971); 573 K (Lyubkina, 1986); 660 K (Kuo, 1990) y 723 K (Jonker, 1966). Además, $LaMnO_3$ también presenta no estequiometría en la posición del lantano. $LaMnO_3$ con exceso de lantano puede contener La_2O_3 como fase secundaria, que se hidrata dando lugar a $La(OH)_3$. Esta hidratación es indeseable ya que causa la descomposición del material sinterizado. Defectos de lantano por debajo del 10% favorece la formación de Mn_3O_4 como fase secundaria.

Para poder tener aplicación en una SOFC no deben existir cambios tanto en la estequiometría de oxígeno como en las dimensiones del material asociadas a transiciones de fase. Por ello se han estudiado una gran cantidad de elementos que minimicen estos efectos y que produzcan aumentos considerables en los valores de conductividad. Así, $LaMnO_3$ se ha dopado con varios cationes de menor valencia como Ba (Goodenough, 1955; Elemans, 1971; Jonker, 1950), Ca (Goodenough, 1955; Tanaka, 1982;

Stevenson, 1993), Co (Jonker, 1966), Cu (Gallagher, 1977), Pb (Pavlov, 1984), Ni (Lyubkina, 1986; Wold, 1959), K (Vogel, 1975; Voorhoeve, 1975), Rb (Voorhoeve, 1975), Na (Voorhoeve, 1975; Hildrum, 1993), Sr (Kuo, 1990; Takeda, 1991; Hammouche, 1989; Hildrum, 1993; Otishi, 1991; Van Roosmalen, 1993), Ti (Elemans, 1971) e Y (Scotti, 1993). De todos ellos, la manganita de lantano dopada con Sr ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $x= 0.10, 0.15$) es el material más estudiado como cátodo por su elevada conductividad electrónica en atmósfera oxidante y coeficiente de expansión térmica similar al de los otros componentes de la celda.

La alta temperatura de fabricación y funcionamiento de la SOFC aumenta el riesgo de reacción y difusión de elementos entre el material del cátodo y el electrolito. Por ejemplo, el manganeso es una especie móvil a alta temperatura y puede difundir fácilmente desde el cátodo al electrolito, modificando las propiedades eléctricas y estructurales de ambos; sin embargo, esta migración es despreciable a la temperatura de funcionamiento de la célula, 1273 K. La reacción entre el material de cátodo y el electrolito, generalmente YSZ, no tiene lugar a temperaturas inferiores a 1473 K; por encima de ésta reaccionan produciendo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ junto a otros productos de reacción, por ejemplo SrZrO_3 , cuando los contenidos de dopantes son elevados. Estos productos son indeseables para el buen funcionamiento de la SOFC, ya que presentan conductividades varios órdenes de magnitud inferiores a la YSZ y coeficientes de expansión significativamente más bajos que los del electrolito. No obstante, hay que destacar que la presencia de bajos contenidos de dopantes minimiza la difusión del Mn y reduce la formación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. La reacción entre el cátodo y el electrolito depende también de la estequiometría de la perovskita, demostrándose que materiales deficientes en lantano reducen la reactividad del cátodo frente a la YSZ.

El LaCoO_3 dopado convenientemente es otra perovskita utilizable como cátodo en una SOFC (De Souza, 2000). Este material tiene una

conductividad eléctrica superior a la manganita de lantano en iguales condiciones. Sin embargo, presenta inconvenientes tales como una menor estabilidad frente a la reducción, un valor de coeficiente de expansión significativamente superior al de la YSZ y una tendencia a reaccionar con más facilidad con el electrolito a elevadas temperaturas (>1373 K).

Actualmente, se están investigando un gran número de sustituciones con Fe, Cr, Ni y Co en los sitios B de las manganitas dando lugar a materiales de cátodos con estequiometría general $\text{La}_{y-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{Mn}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_3$. También se están estudiando compuestos basados en una disolución sólida de LaFeO_3 - LaCoO_3 , sistemas de PrMnO_3 dopado con Sr y un composite formado por óxido de rutenio e YSZ, entre un gran número de otros sistemas.

1.5.4.2 Interconectores.

En la actualidad, el material más apropiado como interconector para una SOFC es la cromita de lantano, LaCrO_3 , (Karim, 1979). Es una perovskita muy refractaria (punto de fusión 2783 ± 20 K), por lo que su preparación y sinterización requiere temperaturas muy elevadas. Es ortorrómbica a temperatura ambiente y presenta dos transiciones cristalográficas: de ortorrómbica a romboédrica a 513-563 K; y de romboédrica a cúbica a 1923 K. Este material es una perovskita estequiométrica en oxígeno en atmósferas oxidantes pero presenta deficiencias de oxígeno a alta temperatura y en condiciones reductoras. LaCrO_3 puede tener exceso de lantano, produciendo La_2O_3 que formará el hidróxido y provocará un cambio en la estructura.

La cromita de lantano puede doparse tanto en los sitios del lantano como en los del cromo. Ejemplos de sustituciones incluyen al Sr (Mizusaki, 1984; Weber, 1987; Sujatha, 1992) y Ca (Sakai, 1990; Yasuda, 1993; Koc, 1992) en el sitio del La; y Mg (Flandermeyer, 1984 y 1985; Anderson, 1985), Co (Tolochko, 1987), Zn (Hayashi, 1988), Cu (Hayashi, 1988), Ni (Höfer,

1993; Tolochko, 1987) y Ti (Bansal, 1981) en el sitio del Cr. Las sustituciones influyen en las transformaciones de fases, la estequiometría de oxígeno, los valores de conductividad, las propiedades mecánicas, los valores de la expansión térmica y en la sinterización de la muestra. De todos los dopajes posibles el sistema más usado es la cromita de lantano y magnesio, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_{3-\delta}$.

El LaCrO_3 es un conductor tipo p debido a los huecos en las bandas 3d de los iones Cr^{3+} . En condiciones oxidantes, la sustitución por iones de menor valencia conlleva a que la compensación de carga se produzca por oxidación del Cr^{3+} a Cr^{4+} , mejorando, por tanto, la conductividad electrónica del material. En condiciones reductoras, la compensación de carga tiene lugar por formación de vacantes de oxígeno. Como en una pila el interconector está sometido a una atmósfera tanto oxidante como reductora puede existir un gradiente de conductividad a través del material, aún así, la conductividad sigue siendo elevada y apropiada para su uso.

Un inconveniente importante que presenta la cromita de lantano es la dificultad de conseguir una alta densificación debido a la volatilización del Cr a presiones de oxígeno elevadas. No obstante, se están investigando algunas alternativas, tales como el uso de polvos altamente reactivos, la utilización de cromitas de lantano no estequiométricas en Cr, el empleo de determinados dopantes y la introducción de fases líquidas (LaF_3 , YF_3 y MgF_2).

Respecto a la utilización de otros materiales como interconectores se ha evaluado como alternativa el YCrO_3 . El compuesto de itrio tiene la ventaja de tener una mayor estabilidad que el de lantano, interacciona menos químicamente y no se hidrata en las condiciones de trabajo. El acero inoxidable también se podría usar como material interconector por su bajo costo, siempre y cuando se usen electrolitos que operen a bajas temperaturas.

1.5.4.3. Sellantes.

Los materiales sellantes suelen ser vidrios complejos que contienen La_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - SrO además de otros aditivos. Aunque estos vidrios, en cierta medida, empeoran la conductividad del material, mejoran mucho la durabilidad de los mismos.

1.6. MATERIALES COMO ELECTROLITOS PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.

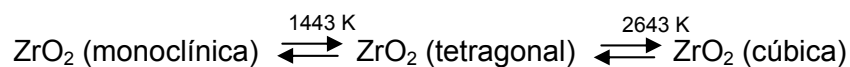
A continuación se van a describir los conductores iónicos más importantes como posibles electrolitos en pilas de combustible SOFC.

1.6.1. Electrolitos basados en la estructura fluorita.

La circonita (a elevada temperatura) y la ceria pura presentan estructura tipo fluorita, ver figura 1.17. Ésta puede describirse como un empaquetado cúbico compacto de cationes con los aniones O^{2-} ocupando las posiciones tetraédricas. En esta estructura tan abierta es fácil suponer la rápida difusión de los iones a su través.

1.6.1.1. Conductores de ion óxido basados en circonita.

La circonita presenta tres polimorfos:



A temperatura ambiente la badeleyita (estructura monoclínica) es la forma estable. La transformación monoclínica-tetragonal se produce a 1443 K experimentando un gran aumento de volumen. La fase cúbica es la que existe antes de llegar al punto de fusión, 2953 K. La adición de ciertos óxidos (CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 y algunos óxidos lantánidos) estabiliza la estructura cúbica de la fluorita desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión. Esta

sustitución también crea una gran concentración de vacantes por compensación de carga, lo que produce un aumento en la movilidad del ion óxido. El radio de estos cationes ejerce un papel muy importante sobre la conductividad. Ésta aumenta cuando el radio del sustituyente es próximo al del Zr^{4+} ($r_{VIII} = 0.84 \text{ \AA}$). Los mejores resultados se obtienen para Sc^{3+} ($r_{VIII} = 0.87 \text{ \AA}$), alcanzando valores de conductividad de $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1073 K para la composición $(ZrO_2)_{0.9}(Sc_2O_3)_{0.1}$. De igual manera para la composición análoga con Y_2O_3 , $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$, se encuentra una conductividad de $0.03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a la misma temperatura.

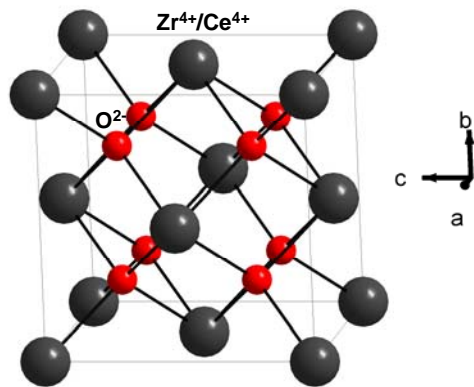


Figura 1.17. Estructura tipo fluorita.

En la mayor parte de los experimentos realizados en pilas de combustible se usa circonita estabilizada con itria como electrolito. La principal razón de esta elección es la alta estabilidad química de esta fase en atmósferas oxidantes y reductoras. Sin embargo, su conductividad iónica es limitada y se requiere una alta temperatura de operación, normalmente entre 1073 K y 1273 K . Los materiales basados en circonita estabilizada con itria que se usan actualmente son (Yamamoto, 2000):

-Circonita estabilizada con un 8% molar de itria (YSZ). Este material es un excelente conductor de ion óxido con conductividades de $0.13 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1273 K .

-Circona estabilizada con un 4-6% molar de itria (PSZ). Tiene una conductividad del orden de $0.05-0.09 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1273 K y presenta algunos problemas de envejecimiento a 473-573 K. Posee la mejor resistencia mecánica de todas las circonas.

-Circona tetragonal policristalina con un 2-3% molar de itria (TSZ). Presenta una conductividad más baja, $0.02-0.05 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1273 K y sufre una fuerte degradación por envejecimiento.

Los máximos valores de conductividad iónica se observan cuando la concentración de dopante es la mínima necesaria para que la fase cúbica (tipo fluorita) se estabilice (Etsell, 1970; Badwal, 1992; Yamamoto, 1998; Kharton, 1999). Esta concentración se denomina *límite de estabilización* y los valores de conductividad correspondientes a este límite dependen a su vez de otros factores como son la historia del procesado del material, segregación del dopante, impurezas, transiciones de fases, formación de microdominios, etc. Para el caso de las series $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ y $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-x/2}$ está bien establecido el porcentaje de dopaje para el que se alcanzan los máximos valores de conductividad, siendo $x=0.08-0.11$ para el dopaje con itrio y $x=0.09-0.11$ para el dopaje con escandio.

La circona dopada con escandia presenta un gran interés como electrolito, especialmente para pilas que trabajan a temperaturas intermedias⁷ (Yamamoto, 1995). Así, el ZrO_2 con un 8% molar de Sc_2O_3 exhibe una vez sinterizado una conductividad de $0.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1273 K, sin embargo, tras un uso de 1000 h a 1273 K su conductividad decrece hasta alcanzar valores de $0.12 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, valor muy parecido al de la YSZ. Si el dopaje en escandio es más elevado, por ejemplo de un 11%, esta disminución de conductividad no aparece, ni en ciclos de 6000 h, pero tiene la desventaja de que sufre una transición de fase de estructura romboédrica (baja temperatura) a cúbica (alta

⁷ Se les denomina comúnmente IT-SOFCs (873-1073 K).

temperatura) a 873 K con la consecuente disminución de volumen. La fase cúbica se puede estabilizar añadiendo pequeñas cantidades de ceria y/o alúmina (Arachi, 2001; Mizutani, 1997), aunque esta fase presenta menor conductividad. Este fenómeno de disminución de conductividad tras ciertos ciclos de tratamientos térmicos es común a otras circonas dopadas con diferentes óxidos.

1.6.1.2. Conductores de ion óxido basados en ceria.

La necesidad de encontrar materiales con elevada conductividad iónica a baja temperatura ha dado lugar a la búsqueda de nuevos materiales con estructura tipo fluorita. Los derivados del óxido de cerio han sido muy investigados por su elevada conductividad (mayor que la de la YSZ a temperaturas intermedias), y bajo coste si lo comparamos con otros electrolitos en estudio (Steele, 2000, 2001; Inaba, 1996; Mogensen, 2000, Kudo 1976; Kharton, 2000, 2001a; Tschöpe, 2001a, 2001b).

Estos materiales poseen estructura cúbica tipo fluorita donde las vacantes se introducen reemplazando el Ce^{4+} por iones lantánidos trivalentes. Los mejores resultados de conductividad de ion óxido se obtienen para la solución sólida $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ⁸, donde M= Gd o Sm y $x=0.10-0.20$, en el caso concreto de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (abreviado como CGO10) la conductividad a 773 K es de $0.01 S \cdot cm^{-1}$.

Los conductores de ion óxido basados en ceria pueden ser considerados como conductores iónicos a presiones parciales de oxígeno elevadas, sin embargo, bajo condiciones reductoras (por ejemplo, las que se producen en la cara anódica en una SOFC) el Ce^{4+} se reduce fácilmente a Ce^{3+} (Kharton, 2004). Este fenómeno produce un incremento de la conductividad tipo n en el material y genera una pérdida de estequiometría

⁸ Se utiliza el subíndice δ cuando la estequiometría de oxígeno en la fórmula cambia como consecuencia de la posible variación en el estado de oxidación de alguno de los elementos.

que deriva en un fallo mecánico que impide su uso en una celda real. En la figura 1.18 se muestra la variación de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno para $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.90}$ en un rango de temperaturas comprendido entre 973 y 1273 K. En esta representación se observa un significativo aumento de la conductividad electrónica tipo n conforme disminuye la presión parcial de oxígeno debido a la reducción de los iones Ce^{4+} . Este problema se subsana parcialmente usando combinaciones de los derivados del óxido de cerio con otros electrolitos, por ejemplo, YSZ o perovskitas de lantano. Generalmente estas combinaciones no dan buenos resultados debido a que se generan productos de reacción en las interfases que conllevan la ruptura de la celda o a la segregación de fases aislantes.

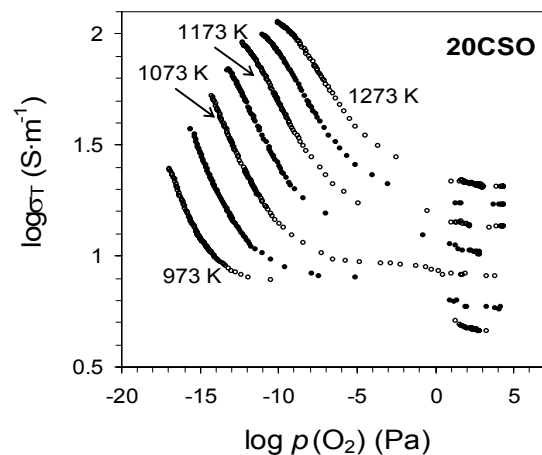


Figura 1.18. Conductividad total a diferentes temperaturas en función de la presión parcial de oxígeno para $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.90}$. La gráfica ha sido tomada de la tesis doctoral "Materiales nanoestructurados a base de ceria para pilas de combustible: propiedades de transporte iónico y electrónico", D. Pérez Coll, 2005.

Como este tipo de materiales se usan solo en las IT-SOFC, se procesan a temperaturas inferiores a 1273 K, y por lo tanto, para aumentar la compactación se les suele añadir sales de metales divalentes (generalmente Co) en pequeñas cantidades (1% molar) (Fagg, 2002). Recientemente Zhu (2003) ha publicado trabajos donde composites formados por electrolitos de

ceria y diversas sales fundidas presentan elevadas conductividades de ion óxido.

1.6.2. Electrolitos basados en la estructura perovskita.

Las perovskitas, cuyo nombre deriva del mineral conocido como perovskita, CaTiO_3 , son compuestos de estequiometría ABX_3 donde A y B son cationes metálicos (A=cación di o trivalente; B= cación de carga tri, tetra o pentavalente) y X un anión, generalmente óxido. La estructura perovskita es cúbica compacta donde el catión más voluminoso ocupa el centro del cubo y está coordinado por doce oxígenos situados en los centros de las aristas del cubo, por último, el catión de pequeño radio está situado en los intersticios octaédricos (vértices del cubo), ver figura 1.19.

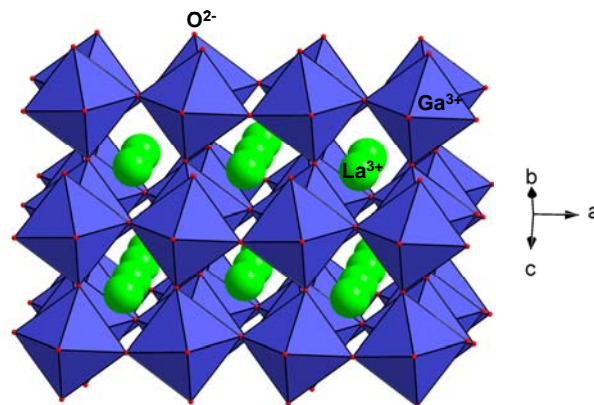


Figura 1.19. Estructura tipo perovskita distorsionada.

Desde el punto de vista tecnológico, las perovskitas comprenden una gran familia de compuestos con importantes aplicaciones en pilas de combustible, ferroeléctricos, piezoeléctricos, termistores, materiales superconductores y catalizadores. La estructura tipo perovskita es muy estable y permite acomodar a una gran variedad de cationes. Muchas composiciones presentan conductividad mixta y, por consiguiente, pueden

usarse como electrodos en SOFCs; en otras, la conductividad es puramente iónica y se usan como electrolitos.

El mecanismo de conducción de los iones óxido en las perovskitas es, al igual que en la fluorita, vía vacantes. Por tanto, para que la conductividad sea elevada ha de existir un gran número de defectos en la estructura. El tamaño de los cationes A y B también juega un papel muy importante. La conductividad aumenta y la energía de activación disminuye al aumentar los radios de los cationes A y B. Por ello, es de esperar que las perovskitas con mejores valores de conductividad de ion óxido sean aquellas que presentan un volumen de celdilla unidad más elevado.

1.6.2.1. Perovskitas basadas en $REMO_3$ (RE= elemento lantánido; M=Al, Ga).

Los conductores de ion óxido basados en el aluminato de lantano, $LaAlO_3$ y sus derivados, han suscitado un gran interés desde los años 70 cuando Takahashi *et al.* (1971) midieron por primera vez su conductividad iónica. Sus principales ventajas incluyen precios relativamente bajos, coeficientes de expansión térmica moderados y una alta estabilidad respecto a la reducción y volatilización. Su principal inconveniente es que el rango donde la conductividad es exclusivamente iónica es pequeño, en atmósfera oxidante presentan conductividad electrónica tipo p, y además, muestran problemas de sinterización.

Desde los trabajos iniciados por Takahashi *et al.* (1971) muchos investigadores han mostrado un gran interés por este tipo de materiales. Se han realizado gran cantidad de ensayos dopando en el sitio del lantánido estudiándose su conductividad y la química de defectos. Aun así, en todas las composiciones estudiadas para este tipo de perovskitas, la conductividad es menor que la de la YSZ.

Las perovskitas basadas en el galato de lantano (Ishihara, 1994a) tienen una conductividad superior a la de la YSZ por lo que son materiales prometedores como electrolitos en pilas de combustible que operen a temperaturas intermedias entre 770 y 1100 K. La principal ventaja que presentan es que la conductividad eléctrica es independiente de la presión parcial de oxígeno, siendo la conducción de ion óxido predominante en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno. Por otro lado, la conductividad en estos materiales está muy ligada al tamaño del catión RE, de tal manera que se incrementa en el orden Sm, Nd y La.

La sustitución de los cationes RE y/o M por elementos de menor valencia genera vacantes de oxígeno que producen un aumento de la conductividad de ion óxido. Dichos valores de conductividad están fuertemente ligados a la naturaleza del catión con el que se dopa, aumentando en el orden Ca, Ba y Sr para sustituciones en el sitio del catión RE (Ishihara, 1994a; Stevenson, 1997; Hayashi, 1999). Sin embargo, no se puede dopar con grandes contenidos ya que se segregan fases secundarias indeseables. Asimismo, las sustituciones en el sitio del catión M por Mg producen un aumento de la conductividad, ampliando también los límites de solubilidad del Sr sin que se produzcan fases secundarias. Ishihara *et al.* (1995) confirmaron que los valores más altos de conductividad de ion óxido ($0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1023 K) en perovskitas derivadas de LaGaO_3 se obtienen para la composición $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$, a este material se le denomina LSGM.

La conductividad de ion óxido del LSGM es superior a la de la YSZ pero inferior a la que presentan los compuestos basados en Bi. Sin embargo, estos últimos tienen el inconveniente de que presentan problemas de conductividad electrónica elevada y poca estabilidad térmica. Así pues, el LSGM es un material prometedor como electrolito porque además de su elevada conductividad, estos derivados del galato de lantano presentan coeficientes de expansión térmica adecuados, buena estabilidad térmica y no

reaccionan químicamente con los principales electrodos comerciales. No obstante, presenta algunas desventajas (Kharton, 2004) que incluyen la posible reducción y volatilización del óxido de galio, la formación de fases secundarias durante el procedimiento sintético y el alto coste del Ga. Estos problemas pueden ser parcialmente solventados optimizando las técnicas de procesado y por sustituciones adicionales en el sitio del catión M con elementos que posean estados de oxidación variables, como el Co. El dopaje con Co incrementa la conductividad iónica y facilita el ensamblaje y la sinterización del electrolito dando lugar a composiciones del tipo $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.8}$.

1.6.3. Electrolitos basados en $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

El Bi_2O_3 presenta dos polimorfos: por debajo de 1003 K es estable la forma $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con estructura monoclinica y por encima de 1003 K es estable el $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con estructura tipo fluorita deficiente en oxígeno (25% de vacantes aniónicas). Este polimorfo tiene una alta conductividad de ion óxido que se estabiliza a baja temperatura por sustitución parcial del Bi por elementos como Ca, Sr y Ba (Takahashi, 1978) o lantánidos (Y, Dy o Er) (Iwahara, 1981). Tal y como ocurre en los derivados de circonia, los mayores valores de conductividad de ion óxido se obtienen para los contenidos mínimos de dopantes necesarios para estabilizar la fase δ . La máxima conductividad se observa en los sistemas binarios que contienen Y y Er; $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5}$ ($x=0.23-0.25$) y $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1.5}$ ($x\approx 0.20$) (Kharton, 2004). Sin embargo, estas disoluciones sólidas son metaestables por debajo de 770-780 K sufriendo una lenta transformación de fase con la concomitante disminución de la conductividad. La transformación se evita parcialmente incorporando cationes de alta valencia tales como Zr^{4+} , Ce^{4+} , Nb^{5+} o W^{6+} (Sammes, 1999; Yaremchenko, 1998; Kharton, 2001b; Takahashi, 1975; Jiang, 2002).

Los elevados valores de conductividad de los derivados de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ los hace atractivos como electrolitos en IT-SOFC. Sin embargo, estos materiales presentan muchos inconvenientes que hacen prácticamente nula su aplicabilidad en pilas de combustible. Estos inconvenientes incluyen un estrecho rango de presiones parciales de oxígeno donde la conductividad es puramente iónica, inestabilidad termodinámica en atmósferas reductoras (descomponiendo en Bi metálico y oxígeno), volatilización del Bi_2O_3 a temperaturas intermedias, corrosión e inadecuadas propiedades mecánicas.

Los materiales basados en la fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (padre de los denominados BIMEVOX), pertenecen al grupo de las fases tipo Aurivillius y su estructura consiste en grupos $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ alternantes con láminas de perovskitas de composición $\text{VO}_{3.5}^{2-}$. En estas láminas tipo perovskita existen vacantes de oxígeno que permiten la migración del ion óxido (figura 1.20). El polimorfo $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ se estabiliza por sustitución parcial del V por elementos de metales de transición, tales como Cu, Ni o Co.

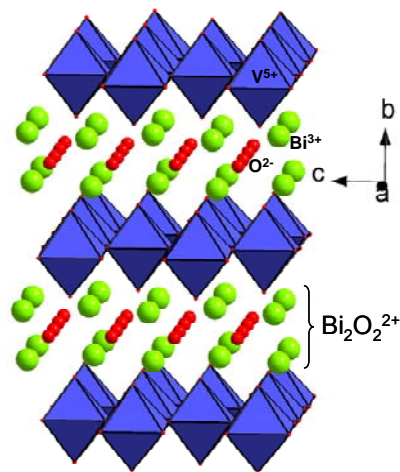


Figura 1.20. Estructura de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Estos sistemas presentan elevada conductividad de ion óxido y números de transporte iónico muy cercanos a la unidad a temperaturas

inferiores a 900 K. Los sistemas del tipo $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ y $0.07 \leq x \leq 0.12$) son los que presentan los valores de conductividad más elevados (Abraham, 1990; Vanier, 1994; Pernot, 1994).

A pesar de la alta conductividad, el uso práctico de estos materiales en pilas SOFCs está muy limitado por su alta reactividad con los electrodos. En la actualidad se investiga la posibilidad de usar apilamientos de celdas donde los electrolitos basados en Bi vayan depositados como láminas sobre un material inerte que los proteja de la reducción; sin embargo, sus elevados coeficientes de expansión térmica complican esta solución.

1.6.4. Electrolitos derivados de la Brownmillerita ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$).

La fórmula general de una brownmillerita es $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (proveniente del mineral $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$) y su estructura consiste en láminas alternas tipo perovskita que comparten los vértices de los octaedros BO_6 con láminas de tetraedros BO_4 , ver figura 1.21. Esta estructura se considera como una perovskita con vacantes de oxígeno ordenadas a lo largo de la dirección [010]. Estas vacantes forman canales en las láminas tetraédricas que contribuyen al transporte iónico del ion óxido y facilitan también la absorción de agua.

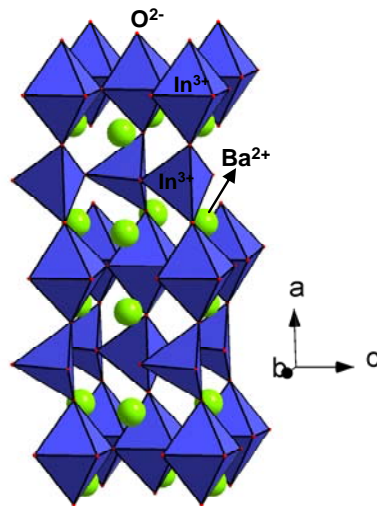


Figura 1.21. Estructura tipo brownmillerita.

El primer estudio sobre la movilidad de oxígeno en brownmilleritas fue hecho por Goodenough *et al.* (1990) para la composición $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ obteniendo valores de conductividad más elevados que los presentados por los óxidos con estructura tipo fluorita (la conductividad de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ a 1223 K es de $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Este material se caracteriza por un brusco aumento de la conductividad a 1173 K, debido a una transición orden/desorden de las vacantes de oxígeno presentes pasando de una estructura brownmillerita ordenada a una pseudo-perovskita desordenada. Ciertos dopajes en la posición del Ba (Kendall, 1995) estabilizan la fase de alta temperatura sin que se observe una disminución de la conductividad.

La conductividad de estos materiales es predominantemente iónica en atmósfera seca y a presiones parciales de oxígeno moderadas, mixta (iónica y electrónica tipo p) en atmósferas oxidantes, y protónica en condiciones húmedas. Esta inestabilidad en presencia de agua junto a la elevada reactividad con CO_2 y a su facilidad de reducción, hacen difícil imaginar

aplicaciones prácticas si las comparamos con la estabilidad y elevada conductividad de otros sistemas.

1.6.5. Electrolitos con estructura derivada del pirocloro.

La fórmula general de un pirocloro es $A_2B_2O_7$ y su estructura puede ser considerada como una estructura fluorita, $(A,B)O_2$, con una vacante de oxígeno por fórmula unidad. Estas vacantes son las responsables de la conducción en estos materiales. Los valores de conductividad más elevados se obtienen para los sistemas $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$, alcanzándose el valor máximo para la serie $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$ y composición $x \approx 0.20$ (Kramer, 1994, 1995). Debido a que los valores de conductividad de este sistema son inferiores a los de la YSZ, la principal aplicación de estos compuestos en una SOFC sería como material protector depositado como láminas delgadas sobre electrolitos basados en el CeO_2 para evitar la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} , además, los valores del coeficiente de expansión térmica de la serie $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$ son comparables a los del CeO_2 .

1.6.6. Electrolitos basados en $La_2Mo_2O_9$ (LAMOX).

El $La_2Mo_2O_9$ fue publicado por primera vez como conductor de ion óxido por Lacorre *et al.* (2000), aunque ya había sido preparado años antes por Fournier *et al.* (1970). Este compuesto presenta dos polimorfos: α - $La_2Mo_2O_9$ por debajo de 853 K y β - $La_2Mo_2O_9$ por encima de esa temperatura. El polimorfo β de alta temperatura presenta una estructura cúbica (grupo espacial $P2_13$) isoestructural con β - $SnWO_4$ (Jeitschko, 1974). La estructura está formada por octaedros distorsionados aislados con el centro ocupado de forma alterna por cationes La^{3+} y Mo^{6+} ; estas unidades forman capas de poliedros paralelas al eje c . Alternativamente, esta estructura se puede describir con la aproximación de O'Keeffe *et al.* (1985) donde los poliedros se construyen considerando la coordinación de los aniones. El O1 cuya posición

está totalmente ocupada está rodeado por 4 cationes (1Mo+3La) formando tetraedros. Estos tetraedros están rodeados por los oxígenos O2 y O3 con posiciones parcialmente ocupadas, ver figura 1.22.

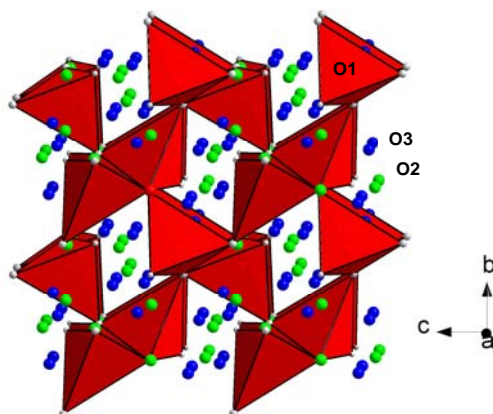


Figura 1.22. Estructura del β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ basada en la aproximación de O'Keeffe mostrando los túneles donde se encuentran los oxígenos O2 y O3 responsables de la conducción.

La estructura del polimorfo α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ha sido resuelta recientemente por Evans *et al* (2005) y consiste en una superestructura $2 \times 3 \times 4$ del polimorfo β de alta temperatura con una pequeña distorsión monoclinica. El polimorfo β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ presenta una conductividad de ion óxido muy superior a la de la fase de baja temperatura (al menos dos órdenes de magnitud) alcanzando un valor de $0.06 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 1073 K. Lacorre *et al.* (2000) explicaron el mecanismo de la conducción iónica del β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y la diferencia observada en el comportamiento eléctrico con el compuesto isoestructural β - SnWO_4 asumiendo que los dos electrones del orbital $5s^2$ del Sn^{2+} en la fase β - SnWO_4 ocupan la misma posición que una vacante aniónica (Wells, 1987). Esto les permitió reescribir la fórmula de β - SnWO_4 como $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{L}_2$ siendo L el par de electrones solitarios presentes en el Sn^{2+} . La sustitución del Sn^{2+} por La^{3+} de similar radio iónico, pero sin par de electrones solitario, crea dos vacantes, una ocupada por un oxígeno extra que compensa la carga y la otra queda vacía; el Mo reemplaza al W sin ningún tipo de cambio. Así pues, la nueva

fórmula para el polimorfo β quedaría $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9+\square$, donde \square es la vacante extra.

Este polimorfo se estabiliza a baja temperatura mediante la sustitución de ciertos cationes en la posición del La^{3+} , por ejemplo, Bi^{3+} , Ca^{2+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} o en la posición del Mo^{6+} por Cr^{6+} , V^{5+} o W^{6+} (Goutenoire, 2001; Georges, 2003a, 2003b; Collado, 2002; Subasri, 2004; Wang, 2002; Georges, 2004; Fang, 2004; Marrero-López, 2004a, 2006;) siendo la sustitución del Mo^{6+} por W^{6+} la que presenta los resultados más prometedores (Marrero-López, 2005). De esta forma, se crean familias de compuestos como $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-\delta}$, denominadas LAMOXs, con conductividades comparables a la YSZ, CGO y LSGM, ver figura 1.23.

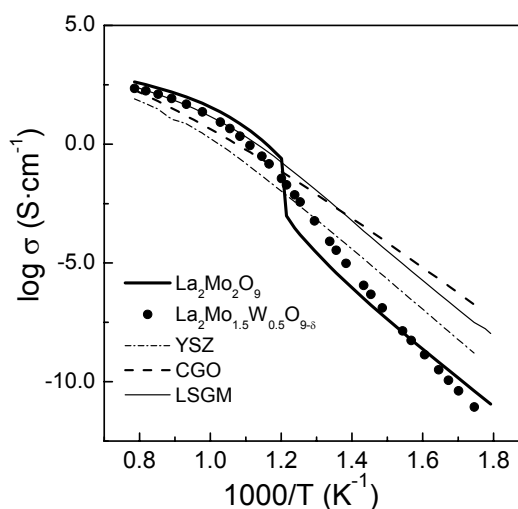


Figura 1.23. Conductividad total de materiales basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, comparada con las conductividades de la YSZ, CGO y LSGM. La gráfica ha sido tomada de la tesis doctoral "Síntesis y caracterización de nuevos conductores iónicos basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", D. Marrero López, 2006.

Los LAMOXs presentan números de transporte iónicos superiores a 0.98 en condiciones oxidantes pero la conductividad electrónica se incrementa en atmósferas reductoras debido a la reducción del Mo^{6+} a Mo^{4+} con la concomitante pérdida de oxígeno y degradación final del material. El estudio por espectroscopía de impedancias a presiones controladas de

oxígeno y la caracterización eléctrica mediante técnicas dc (titulación coulombimétrica) han permitido conocer el valor de la presión de oxígeno a la que se produce la degradación del material y la contribución electrónica a la conductividad. En las figuras 1.24a y b se representan la pérdida de estequiometría de oxígeno ($9-\delta$) y la conductividad total a 923 K frente al logaritmo de la presión parcial de oxígeno, para la composición $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

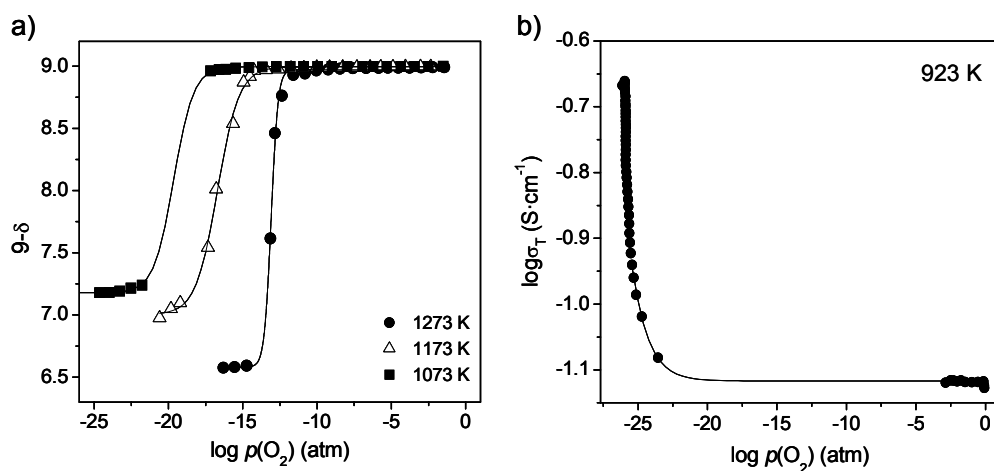


Figura 1.24. **a)** Variación de la estequiometría en oxígeno ($9-\delta$) con la presión parcial de oxígeno a tres temperaturas distintas para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. **b)** Conductividad total a 923 K en función de la presión parcial de oxígeno para $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Las gráficas han sido tomadas de la tesis doctoral "Síntesis y caracterización de nuevos conductores iónicos basados en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", D. Marrero López, 2006.

La pérdida de oxígeno es muy pequeña en condiciones ligeramente reductoras produciéndose la descomposición del material por debajo de 10^{-12} atm a 1273 K. La contribución electrónica tipo n a la conductividad total es significativa por debajo de 10^{-20} atm como consecuencia de la reducción del Mo^{6+} . Estas propiedades son inadecuadas para su uso en SOFCs, sin embargo, podrían tener posibles aplicaciones a más baja temperatura, donde el rango de estabilidad de presión de oxígeno es más amplio (Marrero-López, 2004b, 2005).

1.6.7. Electrolitos basados en la estructura apatito.

Hasta el momento, todos los electrolitos sólidos presentados poseen estructura cúbica o pseudo-cúbica. Sin embargo, la búsqueda incesante de nuevos materiales ha comenzado a mostrar compuestos con estructuras alternativas, por ejemplo, los materiales con estructura tipo apatito (hexagonal). Los apatitos son una gran familia de compuestos isoestructurales con estequiometría $A_{10}(TO_4)_6X_2$, donde, generalmente, A es un catión divalente grande (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , etc.), TO_4 es un grupo aniónico trivalente (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , etc.) y X es un anión monovalente (F^- , OH^- , etc.). La estructura arquetipo de los oxo-apatitos lantánidos es la del material $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$. Se compone de tetraedros SiO_4 aislados con los átomos de La situados en dos posiciones diferentes, una con coordinación 7 y otra con coordinación 9, los iones óxidos restantes se sitúan ocupando canales a lo largo del eje c, ver figura 1.25.

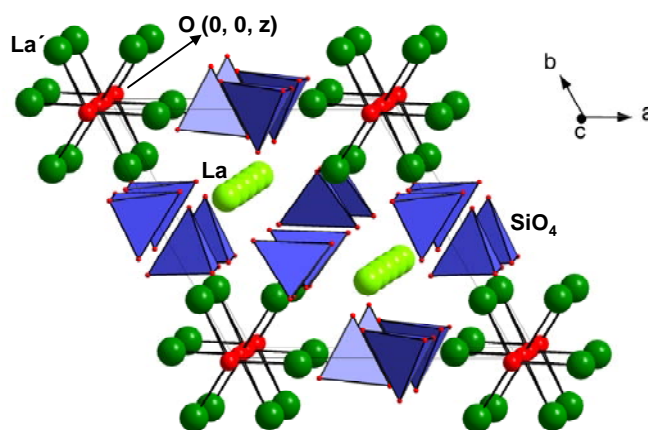


Figura 1.25. Estructura cristalina del oxo-apatito de composición $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ vista a lo largo del eje c.

El interés en estos compuestos hexagonales surgió a partir del trabajo de Nakayama *et al.* (1995) donde publicaron una elevada conductividad de

ion óxido ($> 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 773 K) para silicatos lantánidos de fórmula general $\text{Ln}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-1.5x}$.

El análisis de estos sistemas se ha abordado desde varios puntos de vista. Se han estudiado monocristales y sólidos policristalinos sintetizados por diversos procedimientos. Los estudios por monocristal han revelado que la conductividad en este tipo de materiales es anisotrópica, siendo significativamente más elevada en la dirección paralela al eje c (canales donde se sitúan los oxígenos que no forman parte de los tetraedros) que en la perpendicular. Los sistemas más estudiados son $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ (Tao, 2001; Sansom, 2001; Higuchi, 1999, 2000a, 2000b; Nakayama, 1999; Kolitsch, 1995) y $\text{Ln}_{9.33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ (Arikawa, 2000; Sansom, 2002; Berastegui, 2002; Nakayama, 2001; León-Reina, 2003) en los que se han realizado dopajes en la posición del lantánido con elementos alcalinos, fundamentalmente con Sr^{2+} (Sansom, 2001); y en el sitio M con Al^{3+} (Abram, 2001; León-Reina, 2005). También se conocen oxo-apatitos mixtos de Ge y Si (Sansom, 2003; León-Reina, 2005). Mientras que los germanato-apatitos presentan ciertos problemas, relacionados con la volatilización del Ge y reactividad química en las condiciones de operación, que limitan su posible uso en baterías SOFC (Kharton, 2004) los sistemas basados en Si son de gran interés práctico.

Para tener una visión general de algunos de los oxoapatitos estudiados en bibliografía, en la figura 1.26 se presenta un gráfico tipo Arrhenius de la conductividad total de los materiales más representativos.

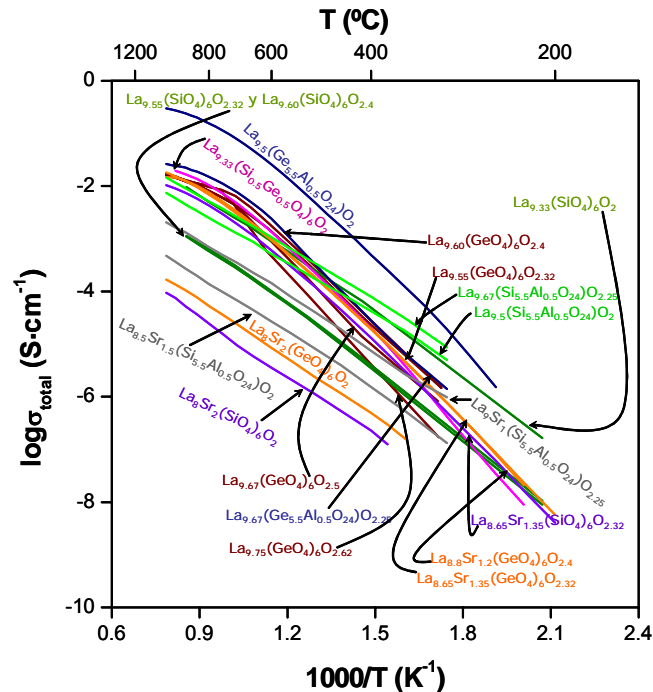


Figura 1.26. Gráfica comparativa de la conductividad total frente a $1000/T$ de diversas composiciones con estructura tipo apatito. La gráfica ha sido tomada de la tesis doctoral "Oxoapatitos de lantano como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido, SOFC", L. León Reina, 2005.

La conductividad de los oxo-apatitos de elementos lantánidos está íntimamente relacionada con el número de vacantes en el sitio del Ln. Los mayores valores de conductividad se obtienen para composiciones que presentan una ocupación parcial de dicho sitio. Además, los estudios revelan que los dopajes realizados en el sitio del Si y/o Ge provocan mayores aumentos en la conductividad que los realizados en la posición Ln, lo que indica que el sitio tetraédrico juega también un papel importante en el mecanismo de conducción. Por otra parte, los estudios realizados sobre composiciones donde la cantidad de oxígeno no es estequiométrica, muestran valores de conductividad de ion óxido superiores.

El uso combinado de difracción de rayos-X sincrotrón y de neutrones ha permitido realizar una buena descripción estructural de los oxo-apatitos de

elementos lantánidos. Una de las aportaciones más destacadas es la localización de los aniones óxido en los intersticios de la red (León-Reina, 2004). La presencia de átomos de oxígeno intersticiales fue propuesta previamente de forma teórica por Tolchard *et al.* (2003) e Islam *et al.* (2003) y posteriormente confirmada de forma experimental por León-Reina *et al.* (2004, 2005) mediante difracción de neutrones.

Pese a que esta familia de compuestos presenta buenas conductividades, comparables a las de la YSZ, su principal desventaja radica en las altas temperaturas (1873 K) que se requieren para su sinterización. El estudio por espectroscopía de impedancias a presiones controladas de oxígeno y la caracterización eléctrica mediante técnicas dc (medidas de la fuerza electromotriz, fem) han permitido conocer la contribución electrónica a la conductividad en los oxo-apatitos de elementos lantánidos. Estos materiales son conductores iónicos prácticamente puros y la contribución electrónica a la conductividad total puede considerarse despreciable, siendo su número de transporte muy cercano, e incluso superior, a 0.99 (ver figura 1.27).

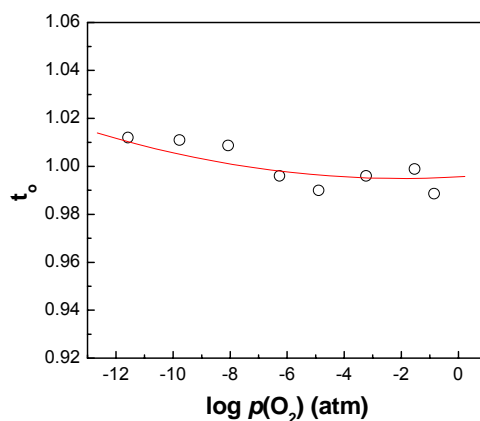
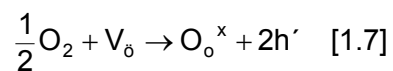


Figura 1.27. Número de transporte iónico (t_o) frente a la presión parcial de oxígeno obtenidos mediante el método de fuerza electromotriz (fem) para la composición $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ a 1173 K. La gráfica ha sido tomada de la tesis doctoral “Oxoapatitos de lantano como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido, SOFC”, L. León Reina, 2005.

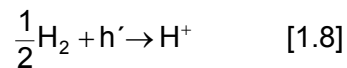
1.6.8. Conductores protónicos.

Muchos sistemas presentan conductividad protónica en atmósferas de hidrógeno y/o húmedas (Norby, 1999) por ejemplo, perovskitas basadas en BaCeO₃ (Iwahara, 1988), SrTiO₃ (Widerøe, 2002), SrZrO₃ (Yamija, 1992), o los sistemas derivados del Ca₃(SiO₄)O (Porrás-Vázquez, 2006). Los óxidos conductores protónicos son también posibles candidatos como electrolitos en las IT-SOFCs ya que, a baja temperatura se podría obtener una alta movilidad protónica, debido a que el protón es el ion positivo más pequeño; y a alta prevalecería principalmente la migración de los iones óxido. La conductividad protónica de estos compuestos aumenta por la sustitución de alguno de los cationes por otros de menor valencia, generalmente cationes lantánidos ya que se generan vacantes de ion óxido que reaccionarán a alta temperatura con oxígeno del aire, según la siguiente ecuación (Minh y Takahashi, 1995):

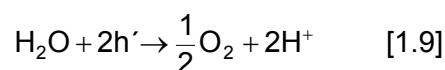


donde V_o es una vacante de ión óxido, O_o^x es una posición en la red cristalina de ion óxido y h' un hueco, en la notación de Kröger-Vink.

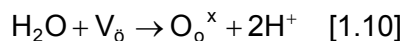
En este caso, el material presentaría una conducción mixta iónica y electrónica de tipo p, sin embargo, en una atmósfera rica en H₂, los huecos reaccionan dando lugar a protones:



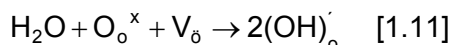
o en atmósfera húmeda dando lugar a las reacciones:



o



o



Los valores de la energía de activación son menores para un mecanismo de conducción protónica que para la migración de los iones hidroxilos (en el caso de $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ los valores de la energía de activación son 0.52 eV y 0.78 eV para el movimiento de protones e hidroxilo, respectivamente). No obstante, en atmósferas muy húmedas la migración de los hidroxilos es el mecanismo de conducción predominante.

1.6.9. Electrolitos basados en la estructura cuspidina.

Los materiales con estructura tipo cuspidina han aparecido recientemente como estructuras alternativas para su posible uso en SOFCs. Las cuspidinas forman una gran familia de compuestos de fórmula general $\text{A}_4(\text{MO}_4)\text{X}_2$ (A= catión divalente, M= catión tetravalente y X= OH^- , F^- , O^{2-}). El mineral arquetipo de estos materiales es $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH},\text{F})_2$ y su estructura fue resuelta por primera vez por Saburi *et al.* (1977) (grupo espacial $\text{P}2_1/c$). La estructura es bien conocida, puede describirse como un entramado de cadenas de poliedros $\text{CaO}_7/\text{CaO}_8$ que comparten aristas y son paralelas al eje *a* con grupos tetraédricos disilicatos, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, que unen dichas cadenas a través de los vértices (ver figura 1.28).

La mayoría de los trabajos publicados sobre cuspidinas se concentran en el estudio de los sistemas basados en aluminatos y galatos de itrio y elementos lantánidos de estequiometría $\text{RE}_4\text{M}_2\text{O}_9$ (RE= Y o elemento lantánido o Y; M= Al, Ga). Warshaw *et al.* (1959) fueron los primeros en describir la preparación por reacción en estado sólido de la fase $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ y,

aunque no pudieron indexar los picos obtenidos por difracción de rayos-X de polvo, sugirieron que este material poseía una celdilla unidad de simetría cúbica distorsionada. A partir de este momento, se publicaron muchos trabajos con el objetivo de dilucidar la estructura de estos materiales y caracterizar sus propiedades. Así, en 1969, Brandle *et al.* (1969) resolvieron la estructura de $\text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, isomorfo con todos los compuestos de similar estequiometría, a partir de datos de difracción de rayos-X de monocristal. Este material presenta una estructura monoclinica con grupo espacial $P2_1/c$ y consiste en cuatro átomos de Eu^{3+} cristalográficamente independientes, dos heptacoordinados y los otros dos octacoordinados con oxígeno. Los dos átomos de Al se encuentran en entornos tetraédricos. Éste fue el modelo estructural que mucho más tarde usaron Gesing *et al.* (1999) para resolver la estructura de $\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$.

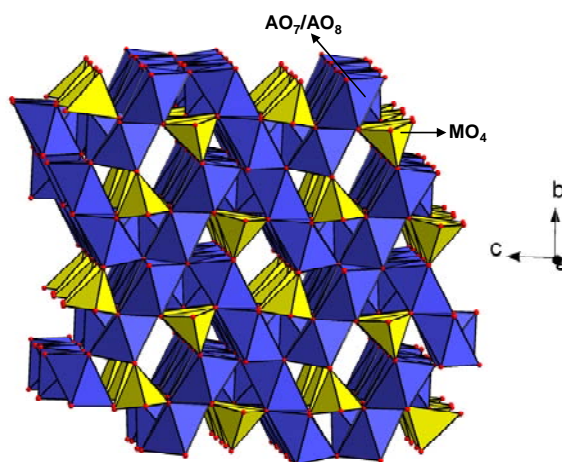


Figura 1.28. Estructura tipo cuspidina, $A_4(\text{MO}_4)\text{X}_2$.

Posteriormente, Yamane *et al.* (1995) estudiaron la estabilidad de los aluminatos y galatos de itrio y de todos los elementos lantánidos (RE) preparados por reacción en estado sólido (temperaturas de síntesis entre 1673 y 2073 K). Según estos autores, la estabilidad de las fases $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ o $\text{RE}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (RE= lantánido o Y) está muy relacionada con los radios del RE^{3+} ,

Ga^{3+} y Al^{3+} . Se obtienen compuestos con estructura tipo cuspidina de estequiometría $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ cuando el radio de RE varía entre 1.098 Å (Sm) y 1.008 Å (Yb). De ellos, son composiciones puras cuando RE= Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb y multifásicas para RE= Sm y Eu. Cuando RE= Nd y Lu la estructura cuspidina no se forma obteniéndose mezclas binarias de NdAlO_3 y Nd_2O_3 para Nd y $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y Lu_2O_3 para Lu. El resultado obtenido por Yamane *et al.* (1995) para RE= Nd estaba de acuerdo con el diagrama de fase publicado diez años antes por Coutures (1985), donde el compuesto $\text{Nd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ descomponía en NdAlO_3 y Nd_2O_3 a $T < 2053$ K. Para obtener la composición $\text{RE}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, el radio de RE^{3+} debe estar comprendido entre 1.172 Å (La) y 1.078 Å (Gd).

La caracterización de estos materiales por calorimetría diferencial de barrido mostró la existencia de un pico endotérmico en la etapa de calentamiento y otro exotérmico en el enfriamiento. En la figura 1.29a se muestran las curvas de calorimetría registradas durante las etapas de calentamiento y enfriamiento para las fases $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ y $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Estos efectos se asociaron a una transición en estado sólido reversible y con una histéresis térmica de 30-90 K. La temperatura de transición está muy relacionada con el tamaño del catión RE^{3+} , de tal manera que aumenta cuando disminuye el radio del lantánido.

Por otro lado, el estudio de los coeficientes de expansión térmica de estos materiales reveló una contracción del volumen entre un 0.5-0.7% durante el calentamiento. En la figura 1.29b se muestran las curvas dilatométricas de las composiciones $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ y $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ en función de la temperatura. Este fenómeno es reversible y también presenta histéresis térmica, de tal forma que al bajar la temperatura el material aumenta ligeramente su volumen. La temperatura a la que se produce esta contracción/expansión del volumen está muy próxima a la obtenida con las medidas de calorimetría. En 1988 y posteriormente, en 1996, Jero *et al.*

(1988) y Gervais *et al.* (1996) obtuvieron resultados similares a los encontrados por Yamane *et al.* (1995) para la composición $Tb_4Al_2O_9$ y para los sistemas $RE_4Al_2O_9$ (RE= Gd, Dy, Y), respectivamente. En ambos casos, los materiales se caracterizaron por las técnicas de calorimetría diferencial y dilatometría.

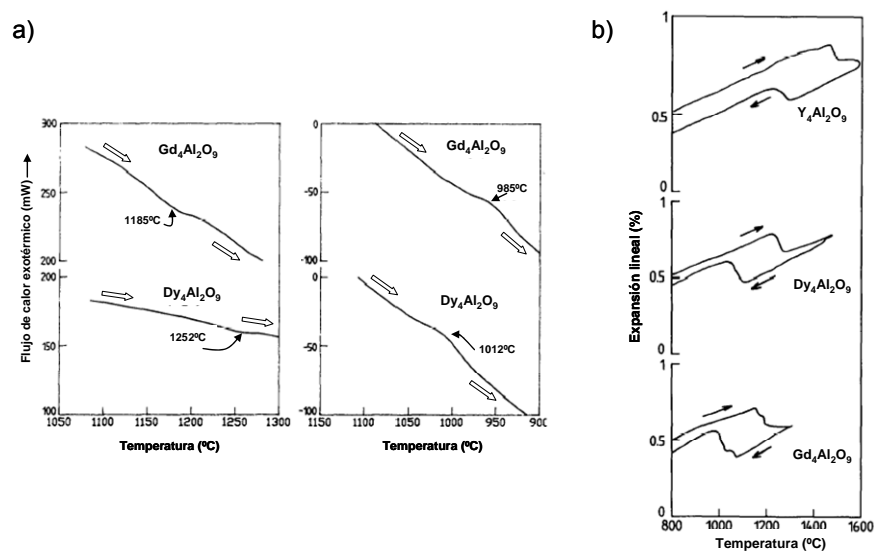


Figura 1.29. a) Curvas calorimétricas registradas durante las etapas de calentamiento y enfriamiento para $Gd_4Al_2O_9$ y $Dy_4Al_2O_9$ b) Curvas dilatómicas de las composiciones $Y_4Al_2O_9$, $Dy_4Al_2O_9$ y $Gd_4Al_2O_9$ en función de la temperatura (Gervais *et al.* (1996)).

En ninguna de las composiciones estudiadas se observó, por difracción de rayos-X, cambio en las estructuras de las fases antes y después de las medidas de calorimetría diferencial y dilatómicas. En todos los casos, los compuestos se indexaron en el sistema monoclinico (grupo espacial $P2_1/c$). Con objeto de dilucidar la naturaleza y mecanismo de la transición, Yamane *et al.* (1998) realizaron medidas de difracción de neutrones de polvo a alta temperatura para la composición $Y_4Al_2O_9$. En este estudio se demostró que a una determinada temperatura (temperatura de transición) tenía lugar un deslizamiento de planos de átomos de oxígeno a lo largo del eje a , con un valor de $a/4$, que justificaba la contracción total del volumen observada.

Las propiedades magnéticas de estos compuestos también han suscitado interés. Liu *et al.* (2004) realizaron medidas de magnetización de las composiciones $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ y $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ entre 5 y 298 K. La susceptibilidad magnética varía con la temperatura de acuerdo a la ley de Curie-Weiss en casi todo el rango de temperaturas estudiado reflejando un claro paramagnetismo.

Recientemente los materiales con estructura tipo cuspidina han generado atención como conductores iónicos de ion óxido. En este sentido se han de destacar los trabajos publicados por Joubert *et al.* (2002) y Chesnaud *et al.* (2004). Estos autores reescribieron la fórmula estructural de la cuspidina como $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7\Box_1)(\text{OH},\text{F})_2$ con objeto de mostrar la posición vacante en la estructura. El llenado de esta posición convierte a los grupos disilicatos aislados en infinitas cadenas de bipirámides triangulares distorsionadas como ocurre en $\text{M}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ (M= La, Y, Nd, Eu) (Bertaud, 1966; Mumme, 1968; Müller-Buschbaum, 1973 y 1994). Partiendo de este hecho, los autores realizaron un estudio completo de las series con exceso de oxígeno $\text{RE}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}\text{O}_{7+x}\Box_{1-x})\text{O}_2$ (RE= La, Nd, Gd, M= Ti, Ge) (grupo espacial $\text{P2}_1/a$) donde establecieron los límites de solubilidad y caracterizaron las propiedades estructurales y eléctricas mediante difracción de electrones y espectroscopía de impedancias, respectivamente.

El hecho estructural más significativo lo mostraron los patrones de difracción de electrones de los materiales pertenecientes a la serie $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\Box_{1-x})\text{O}_2$ ($x > 0.15$) ya que, presentan reflexiones satélites (reflexiones de baja intensidad) con índices de Miller ($h0l$) a lo largo de la dirección $[001]$. En la figura 1.30 se muestran los patrones de difracción de electrones correspondientes a las composiciones $x = 0.15, 0.3$ y 0.4 en el eje de zona $[010]$. Este hecho se asoció a una perturbación periódica (de periodo un número irracional) de la estructura básica del cristal, dando lugar a una nueva estructura. A este fenómeno se lo conoce como modulación

incommensurable de la estructura y en este caso, ocurre a lo largo de una sola dirección.

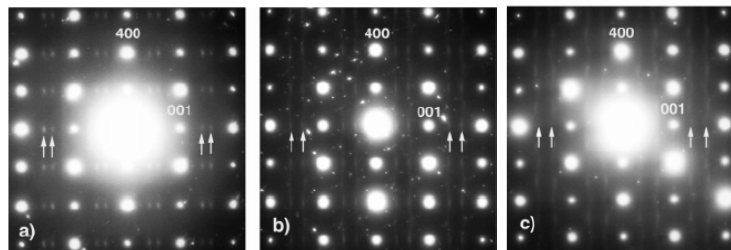


Figura 1.30. Patrones de difracción de electrones en el eje de zona [010] para la serie $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$ y composiciones **a)** $x = 0.15$, **b)** $x = 0.3$ y **c)** $x = 0.4$. Las reflexiones satélites a lo largo de la dirección [001] están indicadas por flechas blancas (Chesnaud *et al.* (2004)).

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización eléctrica, indicaron que estos materiales son conductores de ion óxido en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno (0.21 a 10^{-20} atm), y que los valores de conductividad aumentan a medida que lo hace x en buen acuerdo con la incorporación de oxígeno en la estructura, ver figura 1.31.

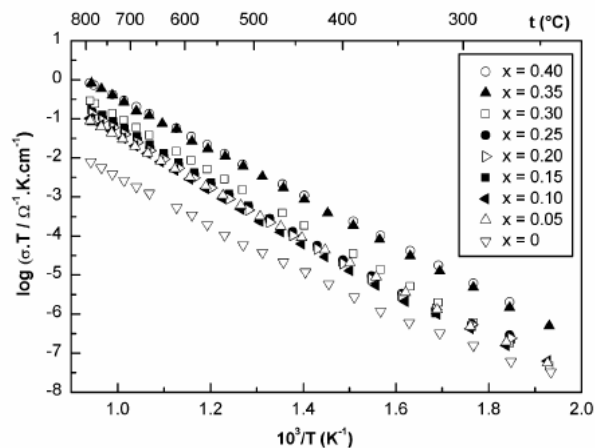


Figura 1.31. Gráfico de Arrhenius de $\log(\sigma T)$ frente a $1000/T$ para la serie $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x})\text{O}_2$. (Chesnaud *et al.* (2004)).

OBJETIVOS.

Tomando como base la estructura cuspidina, en la presente memoria se pretende investigar materiales electrolitos sólidos que posean alta conductividad iónica y baja conductividad electrónica (en el rango de presiones parciales de oxígeno en el que trabaja una pila SOFC), bajo coste, no contaminantes y estables química y térmicamente.

A continuación se van a enumerar los principales objetivos a cumplir para los que se ha desarrollado la presente tesis doctoral:

1. Prospectiva y diseño de composiciones de cuspidinas oxogalatos y oxoaluminatos de lantánidos dopadas con diferentes elementos no exploradas o poco estudiadas en la literatura.

2. Diseño y ensayo de estrategias sintéticas que permitan la preparación de materiales monofásicos. En el caso de la aparición de fases secundarias, se llevarán a cabo análisis cualitativos y cuantitativos mediante difracción de rayos-X y se establecerá el rango de existencia de fase pura para cada una de las familias estudiadas.

3. Detallada caracterización estructural y eléctrica de los materiales sinterizados de manera que se puedan comprender las propiedades que presentan. Aquellos sistemas que han sido estudiados en la literatura de forma parcial e incompleta serán abordados profundamente para determinar tendencias y/o pautas de comportamiento.

4. Establecimiento de las condiciones de densificación mediante estudios de sinterización y análisis de la estabilidad térmica y química de algunas composiciones en función del tiempo, la temperatura de calcinación y el tipo de atmósfera.

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES I: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MICROSCÓPICA Y TÉRMICA. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.

2.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

En el estudio de nuevos materiales, como pueden ser los conductores iónicos, catalizadores, membranas inorgánicas, sensores, etc., es necesario conocer la disposición de los átomos dentro del material para comprender y justificar las propiedades químicas y físicas. Desafortunadamente, muchos de estos materiales no pueden ser preparados como monocristales lo suficientemente grandes para poder aplicar las técnicas convencionales; sin embargo, cuando el compuesto se obtiene en forma policristalina, se puede determinar su estructura mediante un experimento de difracción de rayos-X de polvo. La difracción de rayos-X de polvo se ha convertido en una herramienta extremadamente importante en los campos de la física y la química del estado sólido y en la ciencia de los materiales, ya que no sólo se aplica a la determinación de estructuras cristalinas sino también a la identificación de fases y al análisis cuantitativo.

Generalmente, los métodos de determinación estructural en muestras policristalinas entrañan mayor dificultad que las técnicas de monocristal, pero el problema se ha solventado parcialmente con la construcción de difractómetros de muy alta resolución (con fuentes de rayos-X sincrotrón y de neutrones) y el desarrollo de nuevos métodos y programas informáticos.

2.1.1. Principios de la difracción.

Los rayos-X son una radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a

los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Pero, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de la difracción y subsiguiente interferencia de la radiación. La difracción ocurre cuando existe una disposición ordenada de átomos y se cumplen las condiciones que se describen a continuación.

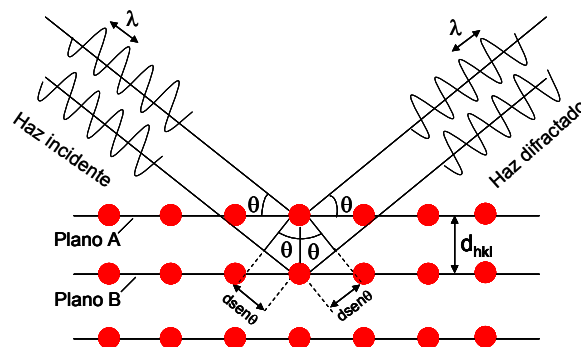


Figura 2.1. Difracción de rayos-X por los planos atómicos (A y B) de un cristal.

La figura 2.1 muestra una representación en dos dimensiones de un cristal tridimensional, donde A y B representan los planos de átomos que tienen los mismos índices de Miller (hkl) y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . La radiación de rayos-X incidente de longitud de onda λ , paralela y monocromática, será dispersada por los planos de átomos con un ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión. De acuerdo con la figura, para que la interferencia de los rayos-X dispersados sea constructiva, las ondas dispersadas por los átomos del plano B han de viajar una distancia $2(d_{hkl} \text{ sen}\theta)$ mayor que las dispersadas por los átomos del plano A. Existirá una interferencia constructiva de los rayos dispersados siempre que las diferencias de recorrido entre los mismos equivalgan a un número entero, n , de longitud de onda. Esto es, la condición para la difracción será:

$$n\lambda = 2(d_{hkl} \text{ sen}\theta) \quad (n= 1, 2, \dots) \quad [2.1]$$

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

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

2.1.2. Resolución estructural.

Para analizar los datos de difracción de polvo hay que seguir varias etapas según se disponga o no de un modelo estructural de partida. En el primer caso se procede de la siguiente forma: a) determinación de la celda unidad; b) determinación del grupo espacial y c) refinamiento estructural propiamente dicho, partiendo de una estructura aproximada y con la posibilidad de encontrar átomos que no estaban en la estructura inicial. Los dos primeros apartados no se llevaron a cabo en el presente trabajo, por lo que describiremos directamente el punto c).

2.1.2.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.

El refinamiento de una estructura cristalina por el método de Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma. Este método no usa directamente las intensidades integradas de picos de difracción sino que emplea todo el difractograma de polvo, resolviendo al menos en parte, el problema del solapamiento de picos. Además, este método permite extraer la máxima

información existente en el difractograma. La función a minimizar, S_y , corresponde a:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i(o) - y_i(c)|^2 \quad [2.2]$$

donde $y_i(o)$ e $y_i(c)$ son la intensidad observada y la calculada del punto i -ésimo respectivamente, y w_i es el peso asignado a cada punto.

Para obtener las intensidades calculadas es necesario disponer de dos conjuntos de datos. Por un lado, hay un grupo de parámetros que afectan a todo el difractograma y que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos del difractograma. Este conjunto de variables se denominan “parámetros globales” y son: (1) factor de escala, (2) parámetros que describen el fondo, (3) desplazamiento del cero del goniómetro, (4) parámetros que describen la forma de los picos, (5) valores de la celda unidad, (6) factores de escala de cada fase para mezclas de compuestos cristalinos, (7) coeficientes que corrigen los efectos de orientación preferente, (8) coeficientes que corrigen el fenómeno de extinción, (9) parámetros que corrigen la absorción (para geometría Debye-Scherrer) y absorción en superficies rugosas (para geometría Bragg-Brentano).

Por otro lado, hay un grupo de parámetros que son inherentes a cada una de las fases presentes y que permiten calcular las intensidades de las diferentes reflexiones: (1) posiciones atómicas, (2) coeficientes de agitación térmica y (3) factores de ocupación. A este conjunto de parámetros se le suele denominar “parámetros atómicos”. El papel que cada uno de ellos desempeña en los refinamientos de Rietveld se discutirá más adelante.

En el proceso de refinamiento los parámetros atómicos y los globales se optimizan en un procedimiento de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste posible. La intensidad calculada, $y_i(c)$, para cada punto, $2\theta_i$, se

obtiene como suma de las contribuciones de todas las reflexiones (k) con intensidad a ese punto del difractograma, más la contribución del fondo del difractograma a dicho punto:

$$y_i(c) = b(2\theta_i) + S_\alpha \sum_k m_k |F_k|^2 h(2\theta_i - 2\theta_k) L_p(2\theta_i) P_k \quad [2.3]$$

donde $b(2\theta_i)$ es la contribución del fondo del difractograma; S_α es el factor de escala de la fase pura α 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 que describe la forma de la reflexión; $L_p(2\theta_i)$ contiene los factores de corrección de Lorentz y polarización; P_k es una función que puede corregir los efectos de orientación preferente, factor de corrección de la absorción (que depende de la geometría del difractómetro) y de extinción. P_k puede depender de la reflexión y/o del valor de 2θ . Por último, F_k es el factor de estructura para la reflexión k -ésima:

$$F_k = \sum_n f_n^o e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)} \quad [2.4]$$

donde la sumatoria está extendida a los n -átomos que definen la estructura cristalina del compuesto que se estudia. El significado de cada uno de los parámetros que intervienen en esta ecuación se puede encontrar en cualquier texto clásico de difracción (Klug, 1974). Los parámetros atómicos enumerados anteriormente son los que se encuadran dentro del factor de estructura (ecuación [2.4]), mientras que los parámetros globales son los que quedan fuera de la ecuación [2.4] y afectan a todo el difractograma.

La ecuación [2.3] se puede extender a una muestra que contenga m fases cristalinas mediante una sumatoria que incluya las contribuciones de todas las fases:

$$y_i(c) = b(2\theta_i) + \sum_{i=1}^m S_i \sum_k m_k |F_k|^2 h(2\theta_i - 2\theta_k) L_p(2\theta_i) P_k \quad [2.5]$$

Es importante destacar que un análisis nunca puede ser mejor que los datos que se analizan. Es fundamental que la toma de datos sea la adecuada y que esté libre de errores lo cual no es siempre fácil. Existen textos de consulta acerca de la preparación de la muestra (McCusker, 1999; Buhrke, 1998), donde se discuten los problemas que se pueden presentar en la toma de datos y cómo evitarlos/minimizarlos.

No es fácil cuantificar la cantidad de información que existe en un difractograma de polvo. Matemáticamente, en el algoritmo de mínimos cuadrados, cada punto del difractograma es un dato. Sin embargo, sólo las intensidades integradas de las reflexiones contienen información útil para el análisis estructural. Es fácil entender que dos reflexiones que tienen exactamente el mismo valor de 2θ dan un único pico y, por tanto, constituyen una única observación. Por otro lado, dos reflexiones aisladas dan dos observables. Entre estas dos situaciones límite hay todo un conjunto de grados de solapamiento que reducen el número de observaciones (intensidades integradas) y que puede depender de muchos factores como: (1) de la muestra, ya que a mayor grado de cristalinidad¹ mayor cantidad de observables (menos solapamiento); (2) de las condiciones de la medida, ya que con tiempos de contaje mayores y tamaños de paso menores se puede mejorar la calidad de los datos (sin embargo, hay un límite por debajo del cual un tiempo de medida mayor o un tamaño de paso menor no dan datos mejores); (3) y por supuesto, del tipo de radiación, ya que con radiación estrictamente monocromática, p. ej. $\text{CuK}\alpha_1$, se reduce considerablemente el solapamiento accidental.

¹ Se puede definir cristalinidad como orden periódico a larga distancia, siendo una muestra más cristalina cuanto más alejados están los defectos que alteran dicho orden.

El algoritmo del método de Rietveld permite refinar muchas más variables de las que en ocasiones es posible optimizar. Esto se debe a que para el programa, el número de observaciones equivale al número de puntos en el difractograma. Se debe tener criterio y saber en qué momento no es posible añadir más parámetros. La relación entre observaciones reales y parámetros atómicos refinados debe ser como mínimo 3 y preferiblemente mayor de 5. En refinamientos de datos de monocristal este número suele ser cercano o superior a 10, mientras que en la mayoría de los análisis de muestras de complejidad moderada, con datos de difracción de polvo de rayos-X de laboratorio, la relación suele ser inferior a 5.

En los experimentos de difracción existe una pérdida de información intrínseca debido a la proyección de un conjunto de datos tridimensionales en una única dimensión (espaciados o 2θ). Es un hecho inevitable que se puede compensar en parte añadiendo otro tipo de información. Por ejemplo, si se hacen refinamientos simultáneos con datos de difracción de rayos-X de laboratorio y de neutrones la relación entre observaciones reales y parámetros refinados es mucho mayor. Esta aproximación es muy beneficiosa ya que mientras que los rayos-X son muy sensibles a los átomos pesados los refinamientos con datos de difracción de neutrones pueden revelar la posición de átomos ligeros como el hidrógeno o el oxígeno, resultando ambas técnicas complementarias, pero también bastante caras y difícilmente justificables en algunos casos. Otra aproximación es añadir información geométrica en forma de distancias y ángulos de enlaces conocidos², o bien, disminuir el número de parámetros refinados con un conjunto de ecuaciones que debe cumplir parte de nuestro modelo estructural³.

² Restricciones suaves o "soft-constraints".

³ Esta segunda opción se conoce como definición de un cuerpo rígido, "rigid body" (Dinnebier, 1999).

2.1.2.2. Parámetros refinables en un ajuste por el método de Rietveld.

a) Parámetros globales.

A continuación se van a discutir los parámetros más importantes refinables en un ajuste por el método de Rietveld que afectan a todo el difractograma.

1) Factor de escala del difractograma.

El factor de escala del difractograma es un valor numérico que se refina y que permite comparar el difractograma observado con el calculado. Su refinamiento no suele presentar problemas siempre que el átomo que domine la dispersión en el difractograma tenga un factor de ocupación definido. En el caso de análisis multifásicos es necesario establecer inicialmente unos porcentajes o fracciones en peso aproximados para cada una de las fases presentes mediante el factor de escala de cada fase; porcentajes que serán refinados en ciclos sucesivos. Lógicamente, la presencia de varias fases en un difractograma de polvo disminuye inevitablemente la resolución de los datos y, para un mismo tiempo de contaje, disminuye la intensidad de los picos de difracción correspondientes a cada uno de los componentes individuales. Mediante el método de Rietveld es posible evaluar de forma cuantitativa la cantidad de cada componente presente en una muestra si se conocen las estructuras cristalinas de todos los constituyentes.

2) Fondo del difractograma.

Los diagramas de muestras cristalinas, sin defectos ni fases amorfas, se pueden modelar por una convolución de las intensidades de Bragg, calculadas con la función de resolución correspondiente al equipo de

difracción, y una contribución de fondo debida a la dispersión incoherente procedente del aire y a la dispersión térmica difusa. Sin embargo, en muchos experimentos de difracción hay contribuciones que proceden, por ejemplo, del portamuestras, de muestras parcialmente cristalizadas, de defectos, del contenido amorfo, etc., y originan oscilaciones superpuestas con los picos de Bragg. Este fenómeno de dispersión se puede caracterizar o interpretar como funciones de interferencias originadas por las interacciones a corto alcance entre los átomos de la muestra. Por tanto, para obtener un buen refinamiento de la estructura cristalina es preciso modelar también estas contribuciones.

Básicamente, existen dos formas de proceder con el fondo: a) realizar una interpolación lineal con puntos situados entre los picos de difracción; b) modelar una función empírica o semiempírica con parámetros ajustables. Ambos métodos presentan ventajas e inconvenientes pero funcionan correctamente en difractogramas simples de muestras muy cristalinas. El ajuste se verifica con facilidad en la representación gráfica.

En difractogramas complejos con un alto grado de reflexiones solapadas, la mayoría de los picos no se resuelven nítidamente de la línea base y la estimación del fondo del difractograma es más difícil; en esta situación, es mejor refinar una función que elimine los problemas inherentes de la sustracción del mismo. Además, como en la zona de altos ángulos del difractograma el solapamiento de los picos es muy grande⁴, los parámetros ajustados del fondo del difractograma pueden estar correlacionados con los factores de agitación térmica. Una opción intermedia es sustraer manualmente el fondo del difractograma y posteriormente refinarlo con una función que tenga en cuenta las posibles discrepancias. Para ajustar el fondo del difractograma se pueden utilizar muchas funciones con un número de coeficientes variable. De entre ellas se pueden destacar tres por ser bastante

⁴ Esta zona contiene la información necesaria para refinar los factores de agitación térmica atómicos.

utilizadas: (1) función polinómica de Chebyshev; (2) series de cosenos de Fourier; y (3) función automática de interpolación lineal.

3) Parámetros de celda unidad y cero del goniómetro.

Los parámetros de la celda unidad y la corrección de 2θ (que incluye tanto el desplazamiento del cero como las desviaciones en 2θ causadas por el desplazamiento de la muestra respecto del centro del círculo de focalización) son variables que se deben refinar en las primeras etapas, ya que las posiciones observadas y calculadas de los picos deben coincidir antes del refinamiento de otros parámetros globales o de los atómicos. En general, el método de Rietveld sólo funciona bien cuando las posiciones observadas de los picos de difracción son muy próximas a las calculadas.

La situación ideal es aquella en la que los parámetros de celda unidad se refinan previamente; en cambio, si este proceso es muy complejo debido a que existe un gran solapamiento de los picos de difracción, entonces se realiza un refinamiento de Le Bail⁵. Este refinamiento se llevaría a cabo considerando únicamente una región de bajo ángulo y procurando alcanzar el mejor ajuste posible; aunque este sistema también requiere que las posiciones de los picos sean muy próximas a las correctas. La función apropiada para la corrección de 2θ debido al desplazamiento de la muestra depende de la geometría del equipo de difracción. En el caso de la geometría Bragg-Brentano con un portamuestras plano, la función de corrección ($\Delta 2\theta$) viene dada por:

$$\Delta 2\theta = \frac{-2s\cos\theta}{R} \quad [2.6]$$

⁵ En el refinamiento Le Bail no es necesario ningún modelo estructural de partida ya que las intensidades de las reflexiones calculadas son ajustadas simplemente a los valores observados.

donde s es el desplazamiento de la muestra y R es el radio del círculo del goniómetro. Hay que mencionar que los programas de refinamiento estructural generalmente empleados contienen este tipo de funciones aplicables a cada una de las diferentes fases. Por ejemplo, los picos del portamuestras tendrán un desplazamiento en la escala 2θ diferente al de los picos de la muestra ya que se encuentra debajo del plano de difracción. Esto ocurre normalmente en las termodifracciones en las que se utiliza el portamuestras como elemento calefactor.

4) Forma de los picos de difracción.

Se puede decir que la etapa más compleja de un refinamiento estructural es la descripción de la forma de los picos de difracción y su variación con 2θ . La complejidad se debe a que la forma de los picos depende tanto del dispositivo experimental (difractómetro, monocromador, tipo de radiación, geometría, tamaño de las rendijas, etc.) como de la muestra (tamaño de los dominios coherentes de difracción, defectos, microtensiones, gradientes composicionales, etc.). La función a aplicar en el análisis de Rietveld tiene que ser útil en el rango de ángulos de difracción en que ha sido tomado el difractograma y, en cierto casos, también debe variar como función de los índices de Miller (hkl) (y no sólo como función de 2θ).

La forma observada de los picos de difracción es una convolución de un conjunto de formas independientes que contribuyen al total y que pueden ser simétricas o asimétricas. En la ecuación [2.7] se describe como la forma final observada de los picos de difracción, $h_{2\theta}$, viene definida por la convolución de la contribución instrumental, $g_{2\theta}$, y de la forma intrínseca de los picos de la muestra, $f_{2\theta}$. El término $g_{2\theta}$, es, a su vez, la convolución de la distribución espectral de la radiación, W , y de la contribución de la óptica y geometría del difractómetro, G :

$$h_{2\theta} = g_{2\theta} \cdot f_{2\theta} \equiv (W \cdot G) \cdot f_{2\theta} \quad [2.7]$$

Hasta ahora hemos descrito el origen de los picos de difracción aunque no hemos detallado cómo se pueden ajustar. En el programa GSAS existen diferentes ecuaciones que nos permiten realizar un ajuste preciso de todos y cada uno de los picos de difracción, estas funciones disponen a su vez de distintos parámetros que modulan la forma gaussiana y lorentziana del pico, su anchura, intensidad, etc. Un estudio detallado del manual del programa en donde se describe qué modela cada uno de estos parámetros nos permite realizar un buen ajuste.

b) Parámetros atómicos.

1) Coordenadas atómicas.

Se pueden refinar todos los parámetros posicionales (x, y, z) que no estén fijados por la simetría (átomos en posiciones especiales). Sin embargo, para poder obtener unos números con confianza se necesitan al menos cinco valores de intensidad por cada parámetro estructural refinado. En estructuras simples y compuestas muy cristalinos (poco solapamiento) el refinamiento converge sin problemas. Para estructuras muy complejas (alto número de parámetros posicionales) o muestras de cristalinidad limitada (picos de difracción anchos) es bastante común utilizar restricciones suaves.

2) Factores de agitación térmica.

En difracción de rayos-X de laboratorio es fundamental grabar datos hasta valores de 2θ muy altos (superiores a 100° en el caso de $\text{CuK}\alpha_{1,2}$) si se quiere obtener números con un significado mínimo. Además, sólo se puede refinar los factores de agitación térmica de forma isotrópica ya que el número de intensidades integradas es pequeño. Es una práctica común, cuando hay muchos átomos en la parte asimétrica de la celda unidad, agrupar los factores

de agitación térmica isotrópica por tipo de átomos y sólo refinar un valor para cada tipo. Los factores de agitación térmica son muy sensibles a la toma de datos, a la cristalinidad de la muestra y al desorden posicional.

Los valores obtenidos dan pistas sobre el refinamiento y no se deben ignorar. Así, unos factores de agitación térmica negativos pueden sugerir problemas en el modelo, por ejemplo elección incorrecta del grupo espacial, problemas de pseudo-simetría, etc. Por otro lado, valores anormalmente altos sugieren desorden o algún problema en la toma de datos que se deberían estudiar con cuidado.

3) Factores de ocupación atómica.

Es muy habitual estudiar disoluciones sólidas con difracción de rayos-X de laboratorio mediante el método de Rietveld. En estos casos se refinan los factores de ocupación para determinar si la composición de la fase cristalina en estudio es la misma que la de la composición nominal de la muestra (y/o de la composición atómica determinada por los métodos analíticos apropiados). Más aún, este tipo de estudio permite estimar si hay una ocupación preferencial de diferentes posiciones cristalográficas. En este caso la calidad de los datos debe ser alta y el rango de medida muy amplio. Con ello se trata de eliminar las correlaciones de estas variables con otras como los parámetros de agitación térmica, fondo del difractograma, etc. Hay que tener en cuenta que algunas veces no tiene sentido el refinamiento de los factores de ocupación; por ejemplo, la relación Si/Al en una zeolita no se puede ajustar con datos de difracción de rayos-X de laboratorio ya que los factores de dispersión de ambos átomos son muy parecidos. Tampoco se pueden ajustar las ocupaciones de los átomos más pesados puesto que a su vez estos definen el factor de escala. Cuando hay átomos muy pesados, la optimización de composiciones en sitios con átomos con muy pocos electrones puede que no sea significativa. Esto se debe a que no hay

suficiente información en el difractograma como para intentar ese tipo de ajustes.

Finalmente, se debe puntualizar que, como en el caso de difracción de rayos-X de monocristal, se determina una dispersión total por sitio cristalográfico. Así, en condiciones favorables se puede determinar si un sitio está lleno o sólo parcialmente ocupado. Sin embargo, en el caso de disoluciones sólidas de dos o más elementos, y con un sólo tipo de datos de difracción, no se puede diferenciar entre ocupación parcial y total. Si se quieren optimizar las composiciones, hay que imponer algún tipo de restricción, como la ocupación total del sitio, ya que sólo se puede refinar una variable. Por ejemplo, no tiene sentido ajustar con un solo conjunto de datos la ocupación de dos átomos distintos en un sitio cristalográfico y además intentar saber si este sitio está completamente ocupado. Para este tipo de estudios haría falta un refinamiento simultáneo con varios conjuntos de datos por ejemplo difracción de rayos-X de laboratorio y de neutrones.

2.1.2.3. Valores de los factores de acuerdo.

La calidad de un refinamiento se juzga usando los factores de acuerdo que se definen a continuación.

El factor R_{wp} o factor del difractograma ponderado, del inglés “weight profile R-factor”, realiza el cómputo para todos y cada uno de los puntos del difractograma:

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i(o) - y_i(c))^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(o)}} \quad [2.8]$$

Otro factor relacionado con el anterior es R_p , del inglés “profile R-factor”, que también evalúa todos y cada uno de los puntos del difractograma aunque el esquema de cómputo es diferente.

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n |y_i(o) - y_i(c)|}{\sum_{i=1}^n y_i(o)} \quad [2.9]$$

En el caso de un buen ajuste R_{wp} y R_p son bajos, pero hay que ser cuidadoso al evaluar los valores de los factores de acuerdo. El más significativo es R_{wp} , pues se relaciona con las estadísticas de conteo asociado a la medida y a la función que se minimiza. Algo a tener muy en cuenta es la evolución de estos parámetros mientras progresa el refinamiento, ya que su variación nos indica si las mejoras producidas al introducir nuevos parámetros en el refinamiento son significativas.

Existe otro conjunto de valores de acuerdo similares a los que se publican en los estudios de monocristal. En este caso se computa la diferencia entre los factores de estructura F_{hkl} “observados” y los calculados a partir del modelo estructural refinado de cada fase. El factor R_F , debido a los factores de estructura, viene dado por:

$$R_F = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(o) - F_{hkl}(c)|}{\sum_{hkl} F_{hkl}(o)} \quad [2.10]$$

Con datos de difracción de rayos-X de laboratorio de polvo, valores de R_F inferiores a un 5-6% indican que el modelo estructural es correcto. Valores superiores indican algún tipo de problema que puede estar relacionado con la descripción estructural, con la descripción de la forma de los picos o bien con la calidad de los datos registrados.

En las expresiones [2.8] y [2.9] las sumatorias están extendidas a todos los puntos i del difractograma mientras que en la [2.10] lo hace a todas las reflexiones (hkl) . Reemplazando los factores de estructura de la ecuación [2.10] por las intensidades de las reflexiones, I_{hkl} , se obtiene el factor R_i , conocido también como R_B , R_{Bragg} o R_{F_2} (Wiles, 1981), que recoge toda la información estructural del difractograma:

$$R_i = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(o) - I_{hkl}(c)|}{\sum_{hkl} I_{hkl}(o)} \quad [2.11]$$

Además de estos factores de acuerdo, se puede definir un factor estadístico que refleja la calidad de los datos:

$$R_{\text{exp}} = 100 \times \frac{\sqrt{N - P + C}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(o)}} \quad [2.12]$$

donde N es el número de datos observados independientes, P es el número de parámetros refinados y C es el número de ecuaciones que restringen el refinamiento. El valor de $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ se define como el parámetro que expresa la bondad del ajuste, χ^2 , y para un caso ideal debería ser muy próximo a 1.0. Cuando los datos se graban con un tiempo de contaje excesivo y un tamaño de paso muy pequeño, los errores no estarán dominados por la estadística de los datos por lo que R_{exp} será muy pequeño y χ^2 mucho mayor que 1. En los refinamientos de datos de difracción de rayos-X de laboratorio de polvo son habituales valores de χ^2 entre 5-20. Por otro lado, si los datos se han grabado con un tiempo de contaje pequeño y un tamaño de paso demasiado grande, R_{exp} será alto y por tanto χ^2 menor que 1, y el modelo estructural resultante no será bueno.

2.1.2.4. Comparación entre difracción de rayos-X y difracción de neutrones.

Como se ha visto en numerosas ocasiones a lo largo de la descripción anterior, la difracción de rayos-X de polvo y la difracción de neutrones son técnicas complementarias en la caracterización estructural. Los principios geométricos que gobiernan la difracción de neutrones son los mismos de la difracción de rayos-X; sin embargo la forma de interactuar la radiación con los átomos es diferente. Los rayos-X interactúan con los electrones de los átomos de la muestra mientras que los neutrones, por no poseer carga eléctrica, interactúan directamente con el núcleo y tienen una absorción baja por la materia; con lo cual, pueden atravesar espesores de varios centímetros sin pérdidas significativas de intensidad. La difracción de neutrones muestra frente a los rayos-X las siguientes ventajas:

- Las reflexiones son intensas a altos ángulos lo que posibilita la determinación de factores de agitación térmica de forma más fiable.
- Permite detectar con buena precisión la posición de átomos ligeros como el hidrógeno y el oxígeno.
- Mejora el contraste entre átomos vecinos en la tabla periódica.
- Es más fácil realizar estudios en condiciones extremas de temperatura, presión, campos eléctricos y magnéticos.
- Permite obtener información sobre la característica de sólidos magnéticos.

2.1.3. Dispositivos experimentales.

2.1.3.1. Difracción de rayos-X de laboratorio de polvo, DRXLP.

El estudio de difracción de rayos-X se ha llevado a cabo en tres difractómetros diferentes. Los difractogramas realizados para la identificación de un compuesto o para el seguimiento de una reacción se registraron en un difractómetro de polvo automático Siemens D-501. Este difractómetro consta de un goniómetro, un microprocesador Daco-MP y un tubo de rayos-X de potencia máxima 2200 W. Todo el sistema se encuentra controlado por un ordenador PC mediante el programa DRX (1989). El sistema óptico posee una rendija de ventana (1°) y una rendija de colimación primaria (1°) situadas entre el tubo de emisión de los rayos-X y la muestra. Tras la muestra se sitúan la rendija de colimación secundaria (1°), un monocromador curvo de grafito (que elimina la mayor parte de la radiación $\text{CuK}\beta$) y otra rendija de ventana (0.15°) justo delante del detector.

Para la realización del difractograma la muestra se coloca en un portamuestra (cuadrado y de aluminio) con una cavidad circular central donde, con la ayuda de un porta de vidrio, ha de quedar a ras con el exterior del círculo. Existen portas con cavidades de diferente profundidad, seleccionándose en cada caso el más adecuado para la cantidad de muestra que se disponga. Las condiciones experimentales usadas han sido en todos los casos 40 kV de voltaje y 22.5 mA de intensidad de corriente, 0.04° (2θ) de tamaño de paso y 1 segundo de tiempo de contaje.

Los difractogramas realizados para resolver y refinar las estructuras cristalinas, se registraron en los difractómetros Siemens D-5000 y Philips X'Pert de los Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga (UMA). El primer difractómetro consta de dos goniómetros (GONI1_ST y GONI2_HT) controlados por un ordenador PC

mediante el programa Diffract AT 3.3 y un único tubo de rayos-X de potencia máxima 2200 W. En la figura 2.2 se muestra una fotografía del interior del difractor.

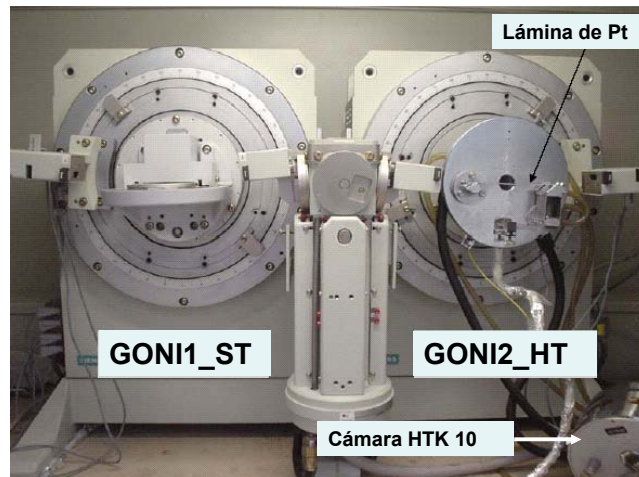


Figura 2.2. Fotografía del interior del difractor Siemens D-5000. Se observan los dos goniómetros, el portamuestras-sistema calefactor de Pt y la cámara de gases HTK 10.

El goniómetro 1 (GONI1_ST) es el estándar y su uso está optimizado para obtener alta resolución. El sistema óptico está compuesto por un sistema de rendijas Soller, seguido de una rendija de divergencia de 1 mm situada delante de la muestra. Después de ella se sitúa una rendija de antivergencia de 1 mm, el sistema de rendijas Soller secundario y una rendija de recepción de 0.1 mm. Tras ésta se sitúa un monocromador curvo de grafito para eliminar la radiación $\text{CuK}\beta$ y la rendija del detector de 0.6 mm. Esta configuración ocasiona el desdoblamiento de los picos debido a las radiaciones incidentes $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ para la reflexión (1 1 1) del Si NIST (National Institute of Standard and Technology) entre 28° y 29° (2θ). Cuando el mismo difractograma se registra con rendijas 2, 2, 0.2 mm (configuración de media resolución) la intensidad del pico aumenta por un factor de aproximadamente 2.5, pero la resolución disminuye, no observándose el desdoblamiento anterior.

Los portamuestras disponibles para este goniómetro son de metacrilato con hendiduras circulares de distintas profundidades, en cada caso se usa el más adecuado según la cantidad de muestra de la que se disponga. Un dispositivo permite además el giro del portamuestras a diferentes velocidades angulares de forma simultánea al registro del difractograma. El giro aumenta el área de muestra expuesta a la radiación mejorando la estadística de partículas. Las condiciones experimentales usadas han sido 40 kV de voltaje y 30 mA de intensidad de corriente en el tubo.

El goniómetro 2 (GONI2_HT) va equipado con una cámara de gases HTK 10 de alta temperatura⁶. La configuración está optimizada para grabar difractogramas en un corto periodo de tiempo. El sistema óptico está formado por rendijas de 2, 2, 0.2 mm y un filtro de níquel para eliminar la radiación $\text{CuK}\beta$. Es importante destacar que el monocromador de grafito elimina el 80 % de la radiación incidente mientras que el filtro de Ni sólo la reduce en un 50 %. El portamuestras es una lámina de Pt de un espesor aproximado de 2 mm que sirve a su vez de sistema calefactor. Para colocar la muestra primero se humedece el soporte con acetona, a continuación se deposita una pequeña cantidad (≈ 0.3 g) de muestra, y, por último, se presiona con un porta de vidrio para conseguir una superficie plana y delgada. Las condiciones experimentales usadas han sido 40 kV de voltaje y 40 mA de intensidad de corriente. La velocidad de calentamiento y el tiempo de estabilización a cada temperatura se controlan a través del programa Diffract AT 3.3. Normalmente, la velocidad de calentamiento es de $0.5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ con un tiempo de estabilización de 600 s a cada temperatura.

El difractómetro Philips X'Pert PRO MPD con cargador automático y portamuestras giratorio permite obtener datos de mejor resolución ya que sólo

⁶ Este dispositivo permite alcanzar 1073 K sin vacío, 1473 K con un vacío de 10^{-3} mbar y una temperatura máxima de 1773 K con un vacío de 10^{-4} mbar o corriente de He.

usa radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$. En la figura 2.3 se muestra una fotografía del interior del difractómetro. En el camino del haz incidente el sistema óptico está formado por un monocromador primario⁷ del tipo Johansson con un cristal de Ge (111), un sistema de rendijas Soller, una rendija divergente programable, una máscara que limita el ancho del haz y una rendija de antivergencia⁸.

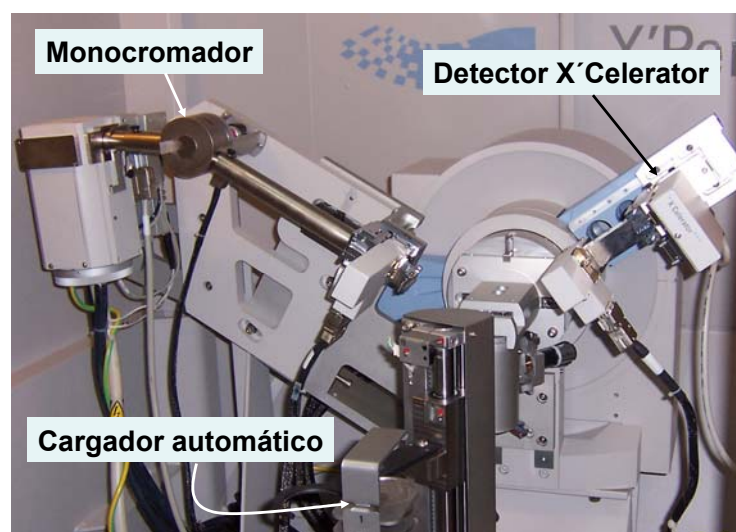


Figura 2.3. Fotografía del interior del difractómetro Philips X'Pert PRO MPD. Se observan el monocromador, el detector X'Celerator RTMS y el cargador automático de muestras.

En el camino del haz difractado la óptica está formada por una rendija de antivergencia programable de recepción, un sistema de rendijas Soller⁹ y un detector X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) constituido por 128 detectores de Si colocados en línea. El detector X'Celerator proporciona una serie de ventajas respecto a los detectores de centelleo. Gracias a su diseño y funcionamiento el tiempo requerido para obtener un difractograma puede reducirse a menos de un minuto sin que esto comprometa la resolución de la medida.

⁷ Permite eliminar la componente $\text{CuK}\alpha_2$ de la radiación.

⁸ La rendija de antivergencia ha de ser superior en valor (el doble) a la rendija divergente.

⁹ Este sistema de rendijas tiene que tener el mismo valor que las rendijas incidentes.

Los portamuestras disponibles para este equipo son de acero al níquel, aluminio o metacrilato; en cada caso se usa el más adecuado dependiendo de la cantidad de muestra de la que se disponga. Las condiciones experimentales usadas han sido 45 kV de voltaje y 35 mA de intensidad de corriente. Los difractogramas se realizaron desde 15 hasta 110° (2θ), con un tamaño de paso de 0.0167° y durante un tiempo total de medida de 2.5 h.

2.1.3.2. Difracción de rayos-X sincrotrón de polvo, DRXSP.

Los difractogramas de rayos-X sincrotrón se realizaron en el difractómetro de polvo ID31 situado en el *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) de Grenoble, Francia. Esta línea está diseñada para estudios de difracción de polvo con gran resolución angular y energética. En la figura 2.4 se muestra un esquema general de la instalación. Los rayos-X se obtienen a través un elemento recto “ondulador” insertado en el anillo y dirigido hacia la cabaña experimental.

El difractómetro ID31 adopta una geometría tipo Debye-Scherrer. La muestra se sitúa en el interior de un capilar de vidrio tipo borosilicato (aproximadamente 1.5 mm de diámetro) que gira independientemente en el eje del difractómetro. El monocromador está formado por un cristal doble de Si (111). El primer cristal es fijo y está refrigerado por agua, el segundo puede inclinarse para focalizar el haz sobre la muestra. El sistema adopta una configuración de focalización 1:1 en la que la distancia de la fuente al cristal es aproximadamente igual a la distancia del cristal a la muestra, con ello no se perturba la divergencia vertical del haz y se mantiene la colimación, que es esencial para tener una alta resolución angular. Después del monocromador se puede situar un segundo espejo para focalizar verticalmente los rayos-X en la muestra en detrimento de resolución angular.

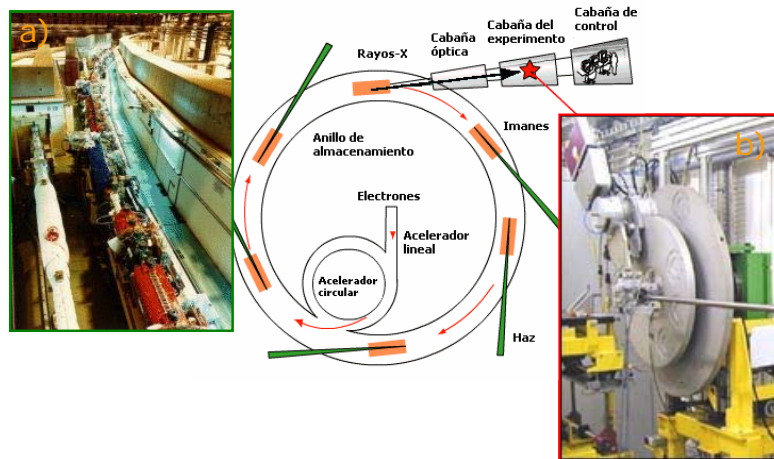


Figura 2.4. Esquema general de la instalación sincrotrón. Se pueden observar dos fotografías correspondientes a: **a)** Elemento recto insertado en el anillo dirigiendo los rayos-X hacia la cabina del difractómetro ID31, **b)** cabina experimental del ID31, en detalle la zona en donde se sitúa la muestra.

Antes del sistema de detección hay una plataforma con nueve cristales analizadores formados cada uno por nueve monocristales de Si (111) separados a intervalos de 2° . Las condiciones experimentales han sido una longitud de onda de 0.40084 \AA (30.93 keV) y un tiempo total de medida de aproximadamente una hora en el intervalo de $2\text{-}30^\circ$ (2θ). Los datos de los nueve detectores de centelleo se suman y normalizan a un tamaño de paso de 0.003° mediante un software local.

2.1.3.3. Difracción de neutrones de polvo, DNP.

El estudio de difracción de neutrones se llevó a cabo en el difractómetro HRPT (*High Resolution Powder diffractometer for Thermal neutrons*) situado en la fuente de espalación¹⁰ SINQ del Instituto Paul Scherrer en Villigen, Suiza. En la figura 2.5 se muestra un esquema general de la instalación.

¹⁰ Espalación, "spallation reaction": interacción no elástica, inducida por una partícula con elevada energía que al interactuar con el núcleo de un metal pesado produce partículas nucleares secundarias.

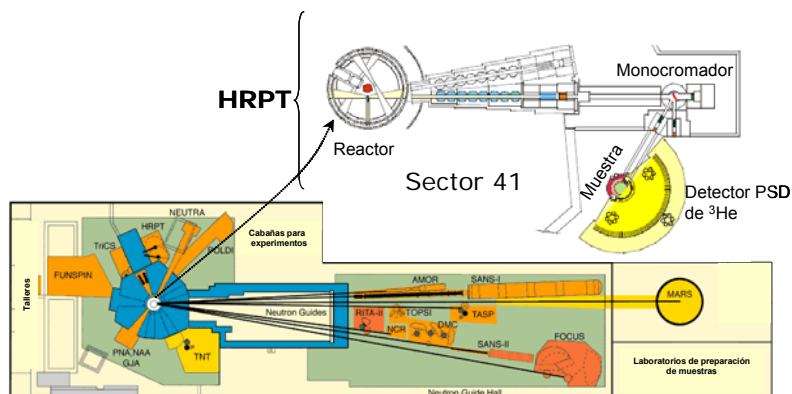


Figura 2.5. Esquema general de la instalación SINQ. Se ha ampliado la zona correspondiente al sector 41.

El difractoro HRPT fue diseñado como un instrumento de uso flexible para el estudio de difracción de neutrones de polvo con poco volumen de muestra. Está situado en el sector 41 de la instalación. Posee dos juegos de colimadores, uno primario, tipo Soller, antes del monocromador de germanio¹¹ y otro secundario, tras él, de rendijas variables; el buen uso de estos colimadores junto con la elección del diámetro de muestra adecuado permiten optimizar la resolución y la intensidad del equipo¹².

El sistema de detección lo constituye un detector sensitivo de posición de ³He capaz de barrer un rango máximo de 0 a 165°, con un tamaño de paso de 0.05 a 0.1°. Se puede trabajar en el modo de alta intensidad (HI) o de alta resolución (HR), de la elección de uno u otro depende la duración del difractograma; generalmente se han empleado tiempos de 8 a 12 h¹³. Además, el sistema permite acoplar hornos y criostatos para realizar medidas a temperatura variable; de igual forma, es posible rotar la muestra para eliminar los efectos de orientación preferente. En la figura 2.6 se muestran algunas imágenes del detector y de la zona del portamuestras.

¹¹ En nuestro caso se ha seleccionado una longitud de onda de $\lambda=1.886 \text{ \AA}$.

¹² La intensidad estimada del haz es de aproximadamente $10^{14} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

¹³ Tiempo suficiente para conseguir una relación señal/ruido óptima y una intensidad en el pico máximo, de al menos, 30000 cuentas.

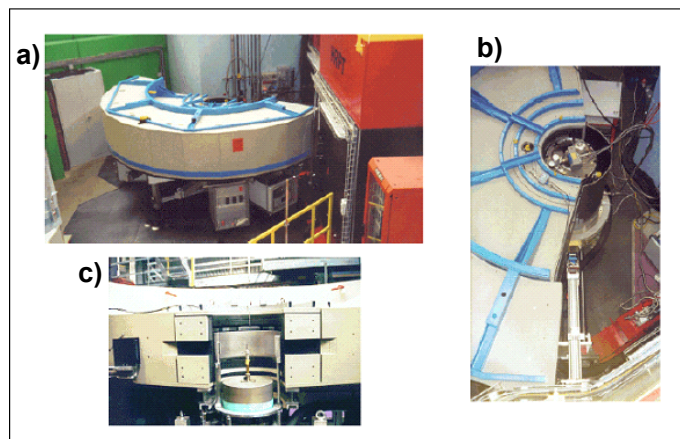


Figura 2.6. Distintos puntos de vista del difractómetro HRPT: **a)** y **b)** detector PSD y **c)** zona del portamuestras.

Existen muchos portamuestras disponibles para este difractómetro, en nuestro caso las medidas se realizaron en contenedores de vanadio¹⁴ y/o acero¹⁵. La ventaja del vanadio es que es transparente al flujo de neutrones mientras que el acero da varios picos de difracción que deben ser tenidos en cuenta en el tratamiento de los difractogramas. Se utilizó el portamuestras de dimensiones más adecuadas para una masa total de material de aproximadamente 6 g. El control del proceso y el registro de los datos se realiza a través de un ordenador, que usa el programa de datos Sics, escrito y diseñado por los programadores del centro para su uso en el PSI.

¹⁴ Se utilizan para la toma de datos a temperatura ambiente y a alta temperatura en vacío.

¹⁵ Válidos para medidas a alta temperatura cuando no se puede aplicar vacío.

2.2. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

2.2.1. Principios de la microscopía electrónica.

Los microscopios electrónicos son instrumentos científicos que usan un haz de electrones muy energético focalizado hacia la muestra. El haz de electrones se genera por calentamiento de un filamento de W o LaB₆, es acelerado mediante un potencial y se focaliza hacia la muestra mediante un sistema de lentes magnéticas. La versatilidad de esta técnica en el estudio de sólidos se basa en la variedad de fenómenos físicos que resultan de la interacción del haz de electrones de alta energía (20-1500 keV) con los átomos del material. Durante el choque del haz de electrones con la muestra tienen lugar fenómenos de naturaleza elásticos e inelásticos. Los fenómenos elásticos afectan a la trayectoria del haz de electrones en el interior de la muestra sin alterar su energía. En cambio, los fenómenos inelásticos resultan de la transferencia de energía del haz electrónico al sólido en análisis, dando lugar a la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos-X característicos y radiación electromagnética de gran longitud de onda dentro del espectro visible, ultravioleta e infrarrojo; todos estos fenómenos pueden ser utilizados para obtener información sobre la naturaleza de la muestra. Así pues, se pueden distinguir diferentes técnicas dentro de la microscopía electrónica: microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de electrones (DE), espectroscopía de energía dispersada (EDS), catodoluminiscencia (CL), etc.

2.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido, MEB.

La MEB utiliza como fuente de información los electrones secundarios o retrodispersados. Esta técnica permite obtener información sobre las características superficiales (forma, tamaño y organización de las partículas)

de la muestra analizada, cubriendo un rango de resolución situado entre la microscopía óptica y la microscopía electrónica de transmisión con resolución máxima cercana a 0.1 μm .

2.2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión, MET.

En la MET la información sobre el material en estudio la proporcionan los electrones transmitidos y dispersados elásticamente. Esta técnica de caracterización microestructural permite obtener diagramas de difracción de electrones e imágenes de la muestra con una resolución de hasta 2.5 Å.

Difracción de electrones.

La difracción de electrones tiene los mismos principios que la difracción de rayos-X, así pues, una estructura periódica de un cristal dará lugar a la difracción de electrones si se satisface la condición de la Ley de Bragg (sección 2.1.1.). Los patrones de difracción obtenidos son una representación de la red recíproca del material. Los espaciados obtenidos en el espacio recíproco, d^* , pueden ser transformados a distancias en el espacio real, d_{hkl} , mediante la siguiente ecuación:

$$d^* = \frac{\lambda \cdot l}{d_{hkl}} \quad [2.13]$$

donde l es la constante de cámara del microscopio que es característica del dispositivo experimental (su valor puede determinarse usando una muestra patrón con constantes de red conocidas) y λ es la longitud de onda asociada a los electrones (0.0251 Å cuando se trabaja a 200 kV).

La principal ventaja de la difracción de electrones frente a la difracción de rayos-X es que permite obtener información estructural a nivel local, siendo la técnica más adecuada para el estudio de defectos, modulaciones, texturas de microdominios, etc. La difracción de electrones es también una

técnica apropiada para la determinación de grupos espaciales permitiendo diferenciar entre familias de reflexiones; por ejemplo, las reflexiones (100) y (010) aparecen separadas en materiales con estructura cúbica.

2.2.1.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X, EDX.

Con esta técnica se estudia la emisión de rayos-X característicos de los elementos que constituyen la muestra como consecuencia de la interacción inelástica del haz de electrones con los átomos del material. Esta radiación se recoge en un detector de Si y da lugar a un espectro EDX (del inglés, Energy Dispersive X-Ray).

La EDX permite conocer la composición de una determinada región de la muestra siendo útil para determinar la composición e identificar pequeñas impurezas no detectables por difracción de rayos-X.

2.2.2. Dispositivos experimentales.

2.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido¹⁶, MEB.

La caracterización microestructural por MEB se ha realizado en dos microscopios diferentes: un Jeol JSM-6300 y un Jeol SM-840. El equipo Jeol JSM-6300 trabaja a un potencial de aceleración de 3-30 kV, con una resolución de 3 nm y tiene acoplado una sonda de microanálisis EDAX. El equipo Jeol SM-840 trabaja a un potencial de aceleración de 0.1-40 kV.

Preparación de la muestra.

La microestructura de las muestras se ha estudiado en forma de polvo y de pastillas sinterizadas. Las primeras se prepararon depositando una pequeña cantidad de polvo lo más disperso posible en un soporte de latón. Las pastillas se pulieron manualmente en diferentes etapas usando pastas de

¹⁶ En colaboración con la Universidad de La Laguna, Tenerife.

diamante con tamaños de partículas descendentes (12, 9, 6, 3 y 1 μm). El pulido se efectuó de forma continua limpiando con acetona la pastilla entre diferentes etapas. El tiempo de duración del pulido fue el necesario para conseguir que la superficie de la pastilla brille como un espejo. Una vez pulidas se realizó un revelado térmico para resaltar el grano; para ello la pastilla se calcinó a una temperatura 50 K inferior a la de sinterización durante aproximadamente 15 min. Por último, para mejorar la definición de la imagen las muestras (tanto en polvo como en pastillas) se metalizaron con una película de oro mediante deposición a vacío.

2.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión: difracción de electrones y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X.

La difracción de electrones y el análisis composicional en determinadas regiones del material se han realizado en un microscopio electrónico de transmisión analítico Philips CM200 Supertwin-DX4 que opera a 200 kV. El equipo está provisto de un goniómetro que permite la rotación de la muestra en el plano y de una sonda de microanálisis EDAX con detector tipo Si-Li de ventana ultrafina con una resolución de 149 eV. Las medidas de microanálisis se realizaron con un tiempo de adquisición de 100 s.

Preparación de la muestra.

Las muestras se dispersaron en etanol absoluto y se depositaron sobre rejillas de cobre recubiertas con una película de grafito perforado.

2.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

2.3.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico¹⁷, ATD-TG.

El análisis térmico de los materiales se realizó en dos equipos diferentes: un analizador CS32-CS332 de la firma Setaram y un equipo Pyris Dymond de la firma Perkin Elmer. Ambos permiten un registro simultáneo de las curvas de termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD).

El analizador CS32-CS332 Setaram se controla mediante un ordenador PC por el paquete de programas Setsoft versión 1.53B (1994-1999). Posee varias cañas¹⁸ portamuestras para realizar distintos tipos de análisis, DSC-TG, TG y ATD-TG, en el que se pueden alcanzar hasta 1873 K. El sistema dispone además de dos entradas de gases, uno de aire sintético y otro de nitrógeno. Los experimentos se han realizado siempre en atmósfera de aire sintético. Las medidas se llevaron a cabo utilizando crisoles de Pt de 100 μ L de capacidad (aproximadamente 60-75 mg de muestra) y Al_2O_3 calcinada como estándar de referencia. En la mayoría de las ocasiones los rangos de temperatura registrados estuvieron comprendidos desde ambiente hasta 1673 K con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

El equipo Perkin Elmer puede operar desde temperatura ambiente hasta 1773 K, con rampas de calentamiento/enfriamiento que oscilan desde 0.1 hasta $373 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. El equipo se controla mediante un ordenador PC por el paquete de programas MUSE, versión 2.01, que permite configurar las medidas con diferentes rampas de calentamiento/enfriamiento y tiempos de estabilización. Las medidas se llevaron a cabo usando crisoles de Pt o Al_2O_3 . La masa máxima recomendable es de 200 mg con una precisión de medida de 0.2 μ g en pérdida/ganancia de peso y 0.006 μ V en las medidas de ATD. El

¹⁷ En colaboración con la Universidad de La Laguna, Tenerife.

¹⁸ Todas ellas con termopares tipo S (Pt/Pt-6%Rh).

equipo puede trabajar con una gran variedad de gases (aire, N₂, Ar, O₂, 5%H₂-Ar, NH₃, 5%CH₄-Ar o mezcla de los mismos) para lo que se hace uso de un mezclador de gases configurable desde el software del equipo.

2.3.2. Análisis termomecánico¹⁹, ATM.

Para determinar la temperatura de sinterización de algunas muestras se utilizó un dilatómetro Setsys 16/18 de la firma Setaram, con soporte y palpador de alúmina. Las medidas se realizaron a velocidad constante de 2 K·min⁻¹ hasta 1873 K sobre probetas cilíndricas de material en crudo²⁰ de aproximadamente 8 mm de longitud y 5 mm de diámetro, obtenidas con una presión uniaxial de 100 MPa.

Para determinar el coeficiente de expansión volumétrico se utilizó un dilatómetro vertical, Netzsch²¹, Gerätebau 402 EP. Las medidas se realizaron sobre probetas sinterizadas de aproximadamente las mismas dimensiones anteriores. En este caso el soporte y palpador es de sílice fundida y la temperatura que se alcanza es de 1273 K, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 K·min⁻¹.

2.4. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.

2.4.1. Homogenización.

La homogeneización de las muestras se ha realizado de dos formas:

(1) La mezcla de reactivos de la primera etapa de la síntesis se realizó a mano en un mortero de ágata durante un tiempo variable que nunca fue inferior a 10 minutos.

¹⁹ En colaboración con el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC, Madrid.

²⁰ Sin someter a un proceso de sinterización.

²¹ No se pudo usar el equipo anterior para la realización de esta medida ya que es necesario que el soporte que sirve de referencia posea un coeficiente de expansión térmico de la menos un orden de magnitud diferente al de la muestra en estudio, condición que no se cumple en el caso de las oxo-cuspidinas estudiadas.

(2) Las siguientes etapas de molienda, generalmente las efectuadas entre dos procesos de calcinación del material, se han realizado en un molino planetario Pulverisette Fritsch 7 (ver figura 2.7). El dispositivo produce dos movimientos simultáneos: uno de rotación de los contenedores²² sobre sí mismos y otro de traslación alrededor de un eje central equidistante a los dos contenedores.

El proceso de molienda se divide en cortos periodos de tiempo separados por pequeñas pausas para evitar el calentamiento excesivo del dispositivo. El sentido de giro se altera cada vez que se efectúa una parada. De forma general, se ha empleado una velocidad de 100 rpm durante un periodo de tiempo de 3 horas.



Figura 2.7. Fotografía del molino planetario Pulverisette Fritsch 7.

2.4.2. Compactación: disminución del tamaño de partícula.

El proceso de compactación es una de las etapas del procesamiento cerámico en la cual un material pulverulento se conforma por medio de un prensado isostático o uniaxial, proporcionando un cuerpo cerámico en verde, denso, homogéneo y con suficiente resistencia mecánica. En una etapa posterior, la pastilla se somete a un tratamiento térmico (proceso denominado sinterización) para dar lugar a un material cerámico muy denso, con poca variación dimensional y menos defectos. Los aglomerados presentes en un material cerámico influyen de forma importante en el proceso de compactación. Los polvos cerámicos, constituidos por aglomerados duros no

²² El molino dispone de contenedores y bolas de diferentes materiales y tamaños, siendo el usuario quien selecciona las más apropiadas para su material. En nuestro caso se han utilizado naves de ágata de 45 cm³ de capacidad con espacio para 7 bolas de 15 mm de diámetro.

se deforman fácil ni suficientemente como para ocupar los espacios intergranulares existentes en el interior del material. Por otro lado, polvos demasiado finos presentan aglomerados muy suaves, que se deforman a altas presiones y que no se distribuyen de forma regular en el interior del material a bajas presiones. Estos inconvenientes generan un material compacto con bajo número de coordinación entre partículas, elevados defectos de empaquetamiento y gradientes de densidad que, al final de la etapa de sinterización, se manifiestan en forma de defectos; por ejemplo, grietas, una forma irregular y baja resistencia mecánica o densificación.

Para conseguir muestras con un tamaño homogéneo de partícula se ha utilizado un molino vibratorio de la casa Retsch, modelo Mixer Mill MM 200. Los contenedores son de circona y tienen unas dimensiones de 62 mm de altura por 26 mm de diámetro, con una capacidad interna de 8 cm³ y espacio para dos bolas de 12.35 mm de diámetro (ver figura 2.8).

Las velocidades de vibración y tiempos de molienda se han optimizado para cada material, teniendo en cuenta que un excesivo tratamiento mecánico puede llevar a la formación de agregados indeseables. De forma general, se ha empleado una frecuencia de 15 Hz y un tiempo de 20 minutos.



Figura 2.8. Fotografía del molino vibratorio Mixer Mill MM 200.

2.4.3. Determinación del tamaño de partícula, granulometría.

La distribución del tamaño de partícula se determinó en un analizador de pulso láser de la firma Malvern, modelo Mastersizers, con fuente de luz polarizada y una lámpara de wolframio-halógeno. Las medidas se realizaron adicionando una pequeña cantidad (2-3 gotas) de una suspensión preparada a partir de la muestra en polvo y agua, a una cámara de dispersión²³ que mantiene las partículas en un fluido mientras se realiza la medida.

El principio de medida de ese equipo se basa en la dispersión que experimenta un haz de luz láser al interactuar con las partículas de un sólido en suspensión. Dependiendo del tamaño de las partículas el haz de luz láser se dispersa en una determinada dirección. Para sistemas constituidos por polvos dispersos con un tamaño comprendido entre 0.5 y 800 μm la intensidad de la luz recogida por los detectores del equipo para diferentes ángulos de dispersión determina el número de partículas con un tamaño dado. Para polvos constituidos por partículas con un tamaño entre 0.1 y 0.5 μm (cerca de la longitud de onda de la luz) el principio de medida se basa en la diferencia entre la dispersión de la luz polarizada en sentido vertical y horizontal.

²³ La suspensión se introdujo previamente en un baño de ultrasonidos para favorecer la dispersión de las partículas.

3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES II: CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

3.1. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

La conductividad (σ) es una magnitud característica de cada material y se puede hallar a partir de la resistencia (R) que presenta al paso de una corriente aplicando la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I}; R = \frac{L}{S\sigma} \quad [3.1]$$

donde V es la diferencia de potencial aplicada, I es la intensidad de corriente medida, L es el espesor de la muestra y S su superficie.

Sin embargo, para un conductor iónico o mixto (iónico y electrónico), este método clásico de dos contactos no se puede aplicar por la diferente naturaleza de los portadores de carga. Al aplicar un potencial continuo (dc) al sistema los iones se mueven hacia uno de los electrodos y se acumulan en ellos. Este movimiento de cargas produce la polarización del material y provoca que se llegue a un punto donde se suprime la conductividad iónica y sólo prevalezca una corriente debida al movimiento de los electrones. Además, a la resistencia del electrolito se le suma una resistencia de polarización de manera que la resistencia determinada con un método dc de 2 contactos es mayor que la real.

La técnica utilizada para el estudio de la conductividad de materiales iónicos o mixtos es la espectroscopía de impedancias compleja (McDonald, 1987). Esta técnica permite medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia de la corriente alterna aplicada. El valor de la conductividad intrínseca del material (denominada comúnmente "bulk") se obtiene si se utiliza una frecuencia lo suficientemente alta como para que los iones no tengan tiempo de bloquearse en los electrodos y a la vez, lo

bastante baja como para que el ion pueda estar en régimen de movimiento a largo alcance. Además, la corriente a través del material debe mantenerse pequeña para evitar problemas tales como la polarización de los electrodos o el daño del material por un excesivo paso de corriente. La temperatura juega también un papel muy importante en este estudio ya que la respuesta de los iones está térmicamente activada. Este método tiene numerosas aplicaciones, que van desde estudios del transporte de masa, medidas de difusión, corrosión, propiedades eléctricas, hasta defectos microestructurales. En la práctica se utiliza para el estudio de sistemas tan variados como sensores químicos, componentes de pilas de combustible, hidratación de cementos o para investigar el comportamiento de las membranas en células vivas.

3.1.1. Espectroscopía de impedancias compleja.

La respuesta ideal de un conductor iónico en el que los portadores de carga no interactúan y se mueven libremente, viene dada por un valor de conductividad eléctrica constante que es independiente de la frecuencia, (conductividad a largo alcance o "bulk"). Sin embargo, al analizar la conductividad de los conductores iónicos reales (monocristales, vidrios, cerámicas, etc.) se observa un comportamiento común en todos ellos muy alejado de la respuesta ideal y que varía con la frecuencia aplicada (Jonscher, 1983). Este mismo comportamiento también lo muestran sorprendentemente otros tipos de materiales, desde polímeros hasta semiconductores. Jonscher denominó a este comportamiento general de los sólidos reales "respuesta dinámica universal", ver figura 3.1.

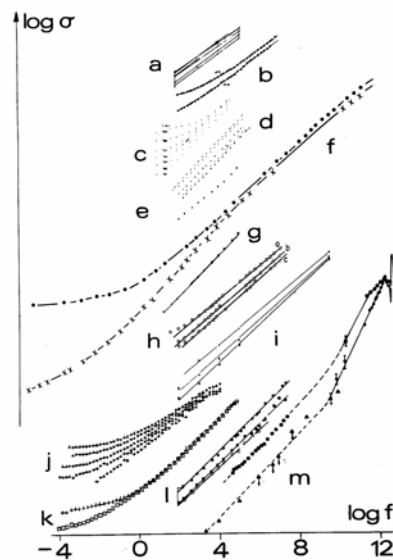


Figura 3.1. Representación del $\log \sigma$ frente al $\log f$ para una gran variedad de materiales: a) Monocristal de Si a 3.0, 4.2, 8.0 y 12.0 K (de abajo hacia arriba); b) Monocristal de β -Alúmina a 77 y 87 K (de abajo hacia arriba); c) Silicio amorfo a diferentes temperaturas, 84-295 K; d) Vidrios calcogenuros a 294 K; e) Monocristal de antraceno con 1M de una disolución salina como contacto a 294 K; f) Monocristal de antraceno (cruces) y β -Caroteno (puntos) a 294 K; g) Vidrio molecular (trinitrofluorinona, TNF y polivinilcarbazola, PVK); h) Vidrio de composición P_2O_5 -FeO-CaO a 300K; i) Vidrio de composición V_2O_5 - P_2O_5 a tres temperaturas diferentes; j) Monóxido de silicio amorfo a diferentes temperaturas, 211-297 K.; k) Lámina delgada de ácido esteárico medido a 300 K con electrodos de Al y Au en la oscuridad (cuadrados) y con luz ultravioleta (cruces); l) Láminas delgadas de tres materiales amorfos diferentes a 300 K: As_2Se_3 , Se y As_2S_3 (de arriba hacia abajo); m) Dos muestras de Se_2Se_3 a 300 K. Los datos han sido desplazados verticalmente para mayor claridad. La gráfica ha sido tomada del libro "Dielectric Relaxation in Solids", A. K. Jonscher, Chelsea Dielectric Press, Londres, 1983.

El principio de medida de la impedancia es simple: se aplica a la muestra un voltaje de amplitud muy pequeño (E_0) y frecuencia angular variable (ω):

$$E(t) = E_0 \cdot e^{i\omega t} \quad [3.2]$$

La corriente medida a través de la muestra es también función de la frecuencia:

$$I(t) = I_0 e^{i(\omega t + \theta)} \quad [3.3]$$

siendo I_0 la amplitud y θ el desfase entre el potencial aplicado y la corriente. Este valor es igual a cero en el caso de que sólo haya componente resistiva y no capacitiva, como es el caso de un metal.

La impedancia de la muestra a la frecuencia f se define como el cociente entre $E(t)$ y $I(t)$. Por lo tanto, es un número complejo que tiene por módulo la relación de amplitudes y por ángulo el desfase voltaje-corriente. Para obtener un espectro de impedancias basta con variar la frecuencia en el rango deseado.

$$Z^*(w) = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z| \cdot e^{(-i\theta)} \quad [3.4]$$

La impedancia expresada en forma vectorial puede escribirse como dos componentes (una real y otra imaginaria) en el plano complejo de impedancias:

$$Z^*(w) = |Z| \cdot \cos\theta - i|Z| \cdot \text{sen}\theta = Z' - iZ'' \quad [3.5]$$

La representación de la parte imaginaria de la impedancia $Z''(w)$ frente a la parte real $Z'(w)$ se conoce como gráfico de impedancias en el plano complejo.

Los conductores iónicos presentan ángulos de desfase negativos, lo que corresponde a un comportamiento capacitivo, por lo que suele utilizarse la admitancia, Y , que es el inverso de la impedancia y que está relacionado con la conductividad de la muestra mediante un factor geométrico (espesor de la muestra partido por el área). Las muestras medidas experimentalmente deben tener una relación área/espesor (A/d) grande para cumplir la aproximación de condensador de placas plano-paralelas y para que la relación entre la capacidad y la permitividad del condensador venga dada simplemente por ese cociente:

$$C = (A/d)\epsilon\epsilon_0 \quad \text{y} \quad \sigma = (d/A)Y \quad [3.6]$$

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

3.1.1.1. Formalismos de análisis.

La respuesta de un electrolito sólido o celda electroquímica cuando se le hace pasar una corriente alterna que varía con la frecuencia puede ser expresada en cuatro formalismos básicos:

$$\text{-la impedancia compleja, } Z^* = (Y^*)^{-1} = R_s - j/\omega C_s = Z' - jZ'' \quad [3.7]$$

$$\text{-la admitancia compleja, } Y^* = (R_p)^{-1} + j\omega C_p = Y' + jY'' \quad [3.8]$$

$$\text{-la permitividad compleja, } \epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad [3.9]$$

$$\text{-el módulo complejo, } M^* = (\epsilon^*)^{-1} = M' + jM'' \quad [3.10]$$

donde los subíndices p y s se refieren a circuitos equivalentes situados en paralelo y en serie, respectivamente. La admitancia y la permitividad compleja se refieren a un circuito en paralelo y están relacionadas mediante la siguiente expresión:

$$Y^* = j\omega C_0 \epsilon^* \quad [3.11]$$

De forma similar la impedancia y el módulo complejo se refieren a un circuito en serie y están relacionados según la siguiente expresión:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* \quad [3.12]$$

donde C_0 es la capacidad de la celda en el vacío, $j = \sqrt{-1}$ y ω la frecuencia angular.

Las tres primeras magnitudes, Z^* , Y^* y ϵ^* , han sido utilizadas en la literatura durante muchos años mientras que el cuarto miembro, M^* (ϵ^{*-1}), viene siendo usado desde hace relativamente poco tiempo. Los primeros usos del módulo corresponden a los análisis de las relajaciones de la conductividad en vidrios y disoluciones acuosas concentradas (Macedo, 1972). Posteriormente, su empleo se extendió al tratamiento de los electrolitos sólidos (Hodge, 1975), aunque no es muy empleado cuando se trata del estudio de conductores de ion óxido para pilas de combustible.

3.1.1.2. El electrolito sólido ideal.

Desde un punto de vista teórico, la conducción se describe como una serie de procesos que consisten en saltos sucesivos de un ion sobre barreras de energía potencial a lo largo de la dirección del campo eléctrico aplicado. En el caso ideal, donde se asume que estas barreras energéticas tienen la misma altura, la conductividad (σ) y la permitividad (ϵ') son independientes de la frecuencia:

$$\sigma = \frac{k}{R_p} \quad [3.13]$$

$$\epsilon' = \frac{C_p \cdot k}{\epsilon_0} = \frac{C_p}{C_0} \quad [3.14]$$

donde k es la constante de celda y ϵ_0 la permitividad en el vacío ($8.854 \cdot 10^{-14}$ F·cm⁻¹). En este contexto, el electrolito sólido ideal¹ se define como aquel cuyas propiedades pueden simularse con un circuito formado por un sólo elemento RC en paralelo, ver figura 3.2.

¹ Un material monocristalino puede considerarse una aproximación al electrolito sólido ideal.

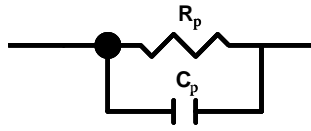


Figura 3.2. Circuito equivalente de un electrolito sólido ideal.

Este circuito está caracterizado por una constante de tiempo τ_σ , denominada constante de tiempo simple de Maxwell y viene definida por:

$$\tau_\sigma = R_p \cdot C_p = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon'}{\sigma} \quad [3.15]$$

donde la constante de tiempo representa la caída exponencial del campo eléctrico a través del electrolito por lo que también se le denomina “tiempo de relajación de la conductividad”. En la figura 3.3 se ha simulado la respuesta de un electrolito ideal para los valores $R_p = 10^6 \Omega$, $C_p = 10^{-12} \text{ F}$ y $k = 1$. El gráfico incluye los diagramas complejos (Y'' vs Y' , Z'' vs Z' , etc.) y los gráficos espectroscópicos (Y'' e Y' vs ω , Z'' y Z' vs $\log f$, etc.).

Al observar detenidamente la figura anterior se pueden extraer algunos aspectos de interés:

1. Los gráficos basados en Y'' vs. Y' y ϵ'' vs. ϵ' son líneas rectas independientes de la frecuencia.
2. Los gráficos en el plano complejo de Z'' vs Z' y de M'' vs M' son semicírculos.
3. Los gráficos de Z'' y M'' frente al logaritmo de la frecuencia son picos simétricos (Debye).

4. Las frecuencias angulares del máximo del pico en el gráfico espectroscópico y del centro del semicírculo coinciden y corresponden con la inversa del tiempo de relajación de la conductividad:

$$\omega_{\text{máx.}} = 2\pi f_{\text{máx.}} = \frac{1}{\tau_{\sigma}} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon'} \quad [3.16]$$

5. Finalmente, las alturas de los picos de Z'' y M'' en sus gráficos espectroscópicos son proporcionales a R_p y $1/C_p$, respectivamente:

$$Z'' = \frac{R_p \cdot \omega \tau_{\sigma}}{[1 + (\omega \tau_{\sigma})^2]} \quad [3.17]$$

$$M'' = \left(\frac{\varepsilon_0}{C_p} \right) \cdot \frac{\omega \tau_{\sigma}}{[1 + (\omega \tau_{\sigma})^2]} \quad [3.18]$$

Todos los diagramas mostrados en la figura 3.3 son formatos válidos para presentar los datos pero cada gráfico resalta características distintas. En particular, los espectros del módulo y de la impedancia (M'' vs $\log f$ y Z'' vs $\log f$, respectivamente) determinan la constante de tiempo (tiempo de relajación de la conductividad) del electrolito ideal. La ecuación [3.16] muestra que las frecuencias de ambos picos dependen del cociente σ/ε' y, dado que la permitividad varía poco de un conductor iónico a otro, la posición de los picos de la impedancia y del módulo está en gran medida determinada por la conductividad del electrolito.

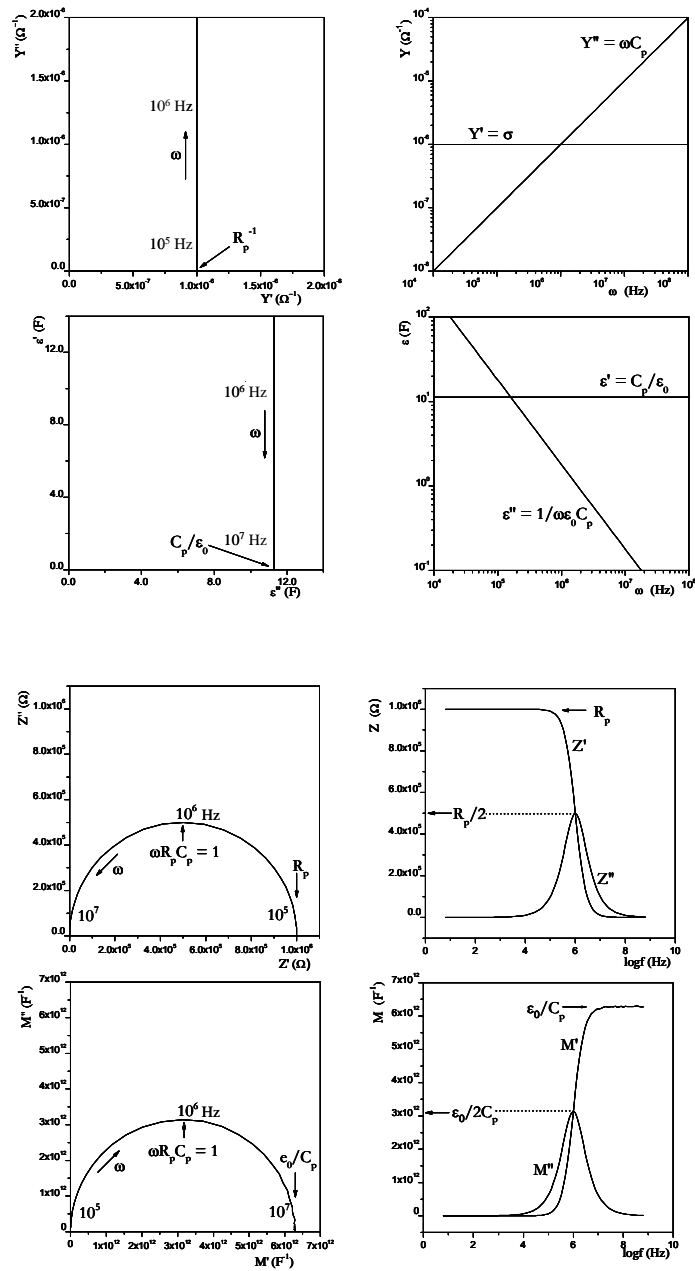


Figura 3.3. Diagramas complejos (izquierda) y gráficos espectroscópicos (derecha) para un electrolito sólido ideal con $R_p = 10^6 \Omega$, $C_p = 10^{-12} \text{ F}$ y $k = 1$.

3.1.1.3. Electrolitos sólidos reales.

En algunos casos los materiales pueden obtenerse en forma de monocristal pudiendo aproximar sus propiedades eléctricas a las del electrolito sólido ideal descrito; sin embargo, la mayoría de los electrolitos reales se obtienen en forma policristalina y no pueden ser representados con un simple circuito equivalente de un elemento RC en paralelo como el mostrado en la figura 3.2. Más aun, en un monocristal pueden existir errores estructurales como defectos puntuales, dislocaciones, etc., y como consecuencia la respuesta eléctrica se aleja de la del electrolito sólido ideal.

En los materiales policristalinos, las especies conductoras se desplazan por el interior de los granos y por las interfases encontrándose diferentes resistencias. Esto hace que en los espectros de impedancias aparezcan varios arcos asociados al interior de grano (“bulk”), a la frontera de grano (“grain boundary”) e incluso a otros procesos de transferencia de carga que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito y a la difusión desde/hacia el electrodo y posterior bloqueo en el mismo. En ausencia de conductividad superficial, los electrolitos sólidos policristalinos se pueden representar mediante una disposición en serie de tres elementos RC con la resistencia y la capacidad en paralelo (Armstrong, 1974) correspondientes a cada uno de los tres procesos descritos anteriormente, ver figura 3.4a

En la figura 3.4b se muestra la representación del gráfico de impedancias en el plano complejo de un electrolito sólido real donde los diferentes procesos aparecen claramente separados entre sí. La resistencia que se mide en el primer punto de corte con el eje real es la resistencia del interior de grano. El segundo punto de corte proporciona la resistencia y conductividad total, si a esta última se le sustrae el valor de la resistencia del interior del grano se obtiene el valor de la resistencia de la frontera de grano y, por tanto de su conductividad.

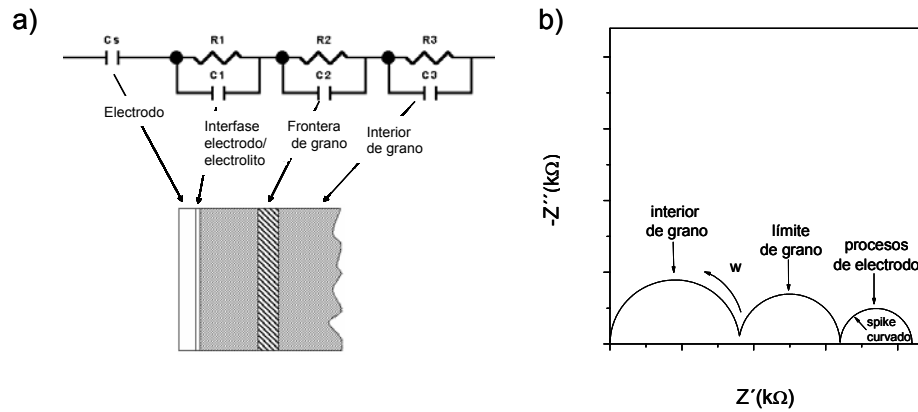


Figura 3.4. a) Representación esquemática y circuito equivalente de un electrolito sólido policristalino sin conductividad superficial. b) Gráfico de impedancias en el plano complejo de un electrolito sólido real mostrando tres posibles contribuciones a la conductividad.

La representación de la figura 3.4b corresponde a un caso ideal en el que los diferentes procesos tienen frecuencias de relajación muy diferentes, de manera que, los arcos en el diagrama de impedancias aparecen muy bien diferenciados. En un caso real, donde los valores de las frecuencias de relajación de los diferentes procesos son más parecidos, los arcos aparecen superpuestos y en algunos casos es imposible diferenciarlos.

La asignación de cada circuito RC a un determinado proceso se hace a partir de los valores de capacidad asociados al máximo del semicírculo a según la expresión $\omega_{\max}RC=1$. Bajo la aproximación de que la permitividad varía poco de un conductor iónico a otro, las capacidades más pequeñas ($1 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$) corresponden a los fenómenos asociados al interior del grano y son los semicírculos que aparecen en la zona de alta frecuencia; las capacidades de mayores valores ($10^{-11} - 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$) se asocian a los semicírculos que aparecen a menores frecuencias y corresponden a los bordes de grano, la interfase electrodo/electrolito (doble capa eléctrica), los electrodos, etc. Los valores de capacidad y su posible interpretación se muestran en la tabla 3.1 (Irvine, 1990):

Tabla 3.1. Valores de capacidad y sus posibles interpretaciones para los diferentes procesos de un material cerámico.

Capacidad (F·cm ⁻¹)	Fenómeno responsable
10 ⁻¹²	Interior de grano
10 ⁻¹¹	Fases secundarias
10 ⁻¹¹ -10 ⁻⁸	Límite de grano
10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵	Interfase electrodo-muestra
10 ⁻⁴	Reacciones electroquímicas

Para hacer más completo el análisis, es muy útil el uso de otro tipo de representaciones. El estudio de la parte imaginaria de la impedancia y del módulo eléctrico complejo con la frecuencia proporciona información complementaria a la representación de impedancias en el plano complejo. En la figura 3.5 se ha simulado la respuesta de un electrolito real en dos situaciones diferentes, según que los elementos RC asociados al interior y a la frontera de grano presenten idénticos valores de C o de R.

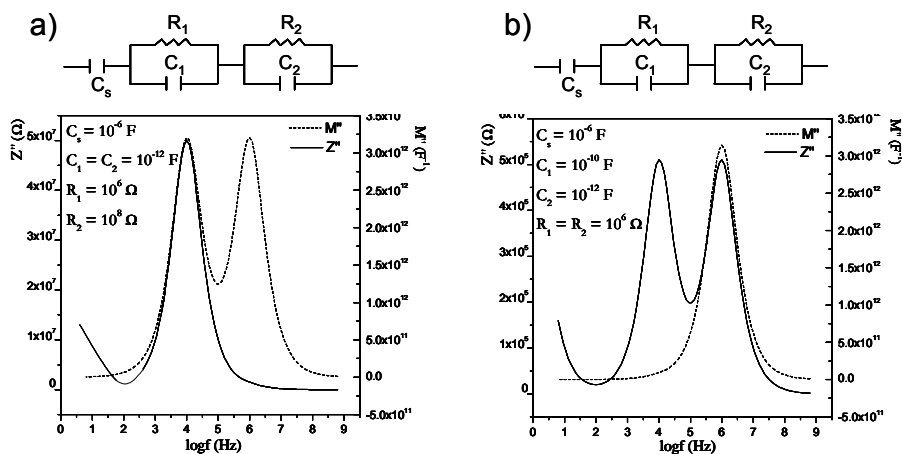


Figura 3.5. Espectros de impedancias y del módulo simulados para **b)** dos fases cristalinas diferentes y **c)** una fase cristalina con contribución de frontera de grano.

Como se observa en la figura 3.5a cuando las capacidades son iguales pero las resistencias difieren en varios órdenes de magnitud, el circuito corresponde a un electrolito que contiene una mezcla de dos fases cristalinas con diferente conductividad. En la curva del módulo se diferencian

dos picos correspondientes a cada uno de los elementos RC del circuito y son de igual altura puesto que las capacidades son iguales, mientras que la representación de la impedancia está dominada por el elemento RC de mayor resistencia.

Cuando las resistencias son iguales pero las capacidades se diferencian en varios órdenes de magnitud (figura 3.5b) es el espectro de la impedancia el que contiene dos picos (de igual altura puesto que las resistencias son iguales) y la curva del módulo no muestra el pico de baja frecuencia, que correspondería al material intergranular (de mucha mayor capacidad).

Del análisis de la figura 3.5 se infiere que los espectros de la impedancia y del módulo proporcionan informaciones complementarias. En ambos casos las curvas muestran dos picos Debye, uno para cada elemento RC, pero cada representación viene ponderada por diferentes efectos de los datos experimentales. En el módulo, la altura de cada pico es proporcional al inverso de la capacidad de cada elemento, ecuación [3.18], y por ello las contribuciones de las capas delgadas como la interfase electrodo/electrolito y los efectos intergranulares prácticamente no se aprecian. En cambio, la altura de los picos de la impedancia es proporcional a R, ecuación [3.17], y la contribución más resistiva domina el espectro. Para los electrolitos sólidos en general (incluso aunque los dos casos mostrados en la figura 3.5 no proporcionen una descripción adecuada) ambos tipos de espectros darán siempre distinto énfasis en los efectos intra e intergranulares. Los efectos de los electrodos muestran esta diferencia de forma aún más clara, ya que son completamente "invisibles" en el espectro del módulo, mientras que en el de la impedancia se manifiestan como una recta inclinada ("spike") en la zona de baja frecuencia, recta que se curva si son visibles los fenómenos de difusión de ión óxido en el electrodo. Independientemente del formalismo utilizado, en el estudio de electrolitos policristalinos es importante conseguir bloqueos efectivos (donde idealmente $RC = \infty$) en los electrodos, ya que así se

desplazan a frecuencias menores y se separan de forma efectiva de los efectos debidos al electrolito.

3.1.1.4. Circuitos equivalentes.

Para un electrolito ideal es posible estudiar el sistema usando un circuito equivalente compuesto únicamente por una resistencia y un condensador en paralelo (RC). La impedancia de un circuito RC viene dada por:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j(2\pi fC)} \quad [3.19]$$

siendo R la resistencia en ohmios, C la capacidad en Faradios y f la frecuencia radial en hertzios. Las componentes real e imaginaria de la impedancia se pueden escribir como:

$$Z' = \frac{\frac{1}{R}}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (2\pi fC)^2} \quad Z'' = \frac{2\pi fC}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (2\pi fC)^2} \quad [3.20]$$

Operando con estas dos ecuaciones (elevándolas al cuadrado y sumándolas) se llega a la expresión:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad [3.21]$$

de donde se deduce que un circuito RC es un semicírculo en el plano complejo de impedancias de radio R/2 y centro (R/2, 0). A partir de los datos experimentales se pueden extraer los valores de esta resistencia y capacidad, sin más que ajustar los datos de impedancia medidos a un circuito RC. Los valores de resistencia y capacidad están asociados con los procesos de

conducción del material y el producto RC tiene unidades de tiempo y se conoce como tiempo de relajación, τ .

En materiales policristalinos donde existen diferentes procesos se pueden utilizar combinaciones de circuitos RC para estudiar el material. Esto fue lo que hicieron Bauerle *et al.* (1969), quienes propusieron un modelo basado en elementos RC en serie, tantos como arcos aparecieran en el espectro de impedancias. De esta manera se podrían extraer los valores de capacidad y resistencia de cada proceso. En la figura 3.6 se muestra un espectro de impedancia simulado con el programa Zview (Johnson, 2002) usando tres circuitos RC en paralelo con diferentes frecuencias de relajación, también se representa la deconvolución de los mismos.

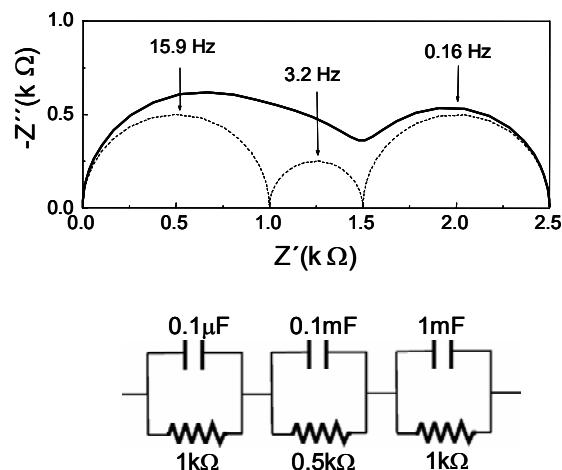


Figura 3.6. Simulación del espectro de impedancia correspondiente al circuito equivalente mostrado.

Generalmente, una combinación de circuitos RC no funciona bien para simular una respuesta y ajustar los datos experimentales. Esto es debido a que los diferentes procesos no tienen su centro en el eje real del plano complejo, sino que se encuentra desplazado por debajo del mismo. Esto provoca que la frecuencia de relajación no tenga un valor único, sino que sea una distribución discreta alrededor de un determinado valor. El ángulo de

depresión ϕ , ángulo entre el eje real y la línea que pasa por el centro del círculo representada desde la intersección del mismo a alta frecuencia, está relacionado con la anchura de la distribución de los tiempos de relajación.

Los primeros en solucionar el problema de este tipo de ajustes fueron Cole y Cole (1941), quienes modificaron el modelo clásico, introduciendo el concepto de distribución de tiempos de relajación. A este nuevo modelo se le denomina modelo de Cole-Cole y la expresión de la impedancia quedaría como:

$$Z = \frac{R}{1 + (j\omega RC)^n} = \frac{R}{1 + (j\omega\tau_m)^n} \quad [3.22]$$

siendo τ_m el tiempo medio de relajación y n , es un índice de correlación, que toma valores entre 0 y 1, y está relacionado con ϕ . En el caso concreto de $n=1$, se obtiene el modelo clásico de Debye.

A partir del modelo de Cole-Cole, se define un nuevo elemento para usar en los circuitos, el elemento de fase constante (CPE, del inglés Constant Phase Element):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(j\omega)^n} \quad [3.23]$$

donde n toma valores en el intervalo $0 \leq n \leq 1$. Para el caso concreto en el que $n=1$, nos queda el mismo valor de impedancia que el de un condensador. El elemento capacitativo de un circuito RC, se puede cambiar por un CPE, de esta manera se puede ajustar el desplazamiento de los arcos debajo del eje real.

Experimentalmente en muchos casos (sobre todo en muestras muy sinterizadas) es difícil diferenciar entre la conductividad de grano y límite de

grano debido a la superposición de los arcos. Generalmente, en estos casos se suele obtener un único valor de conductividad, la conductividad total del material, suma de al menos estas dos contribuciones.

3.2. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.

3.2.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21$ atm.

El equipo con el que se han realizado las medidas de espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica se compone de una celda artesanal, un horno tubular y un analizador de impedancias Hewlett Packard 4284A o un FRA Solartron 1260. Todo el sistema se encuentra controlado por un ordenador PC mediante el paquete de programas winDETA[®] de Novocontrol (versión 4.3) o ZPlot (Johnson, 2002). En la figura 3.7 se muestra una fotografía del dispositivo cuando se utiliza el analizador de impedancias HP 4284A.

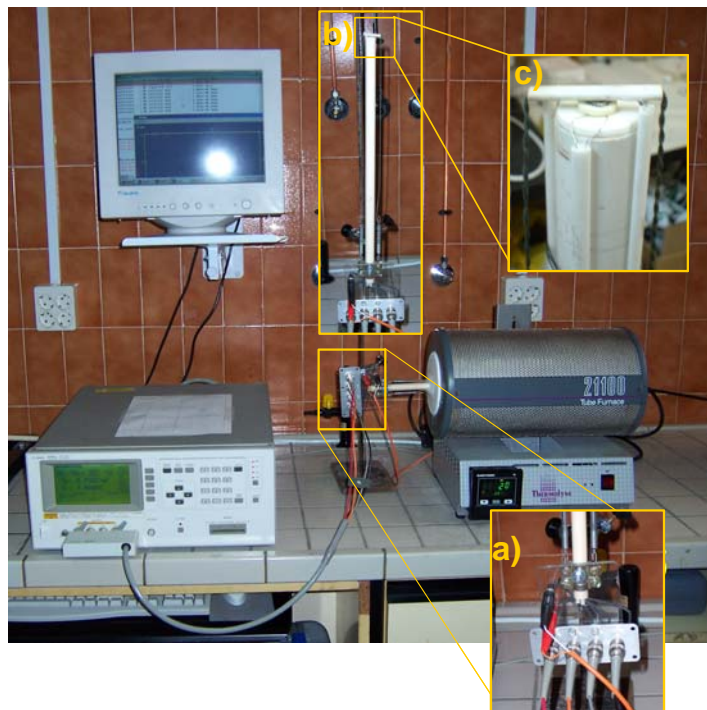


Figura 3.7. Equipo de medida de espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica y altas temperaturas. Ampliaciones de: **a)** terminales BNC Agilent, **b)** celda de medida y **c)** cañas pirométricas y zona superior de la barra de alúmina que sirve de soporte a la pastilla.

(i) La celda se ha diseñado y construido para realizar medidas a alta temperatura. Está formada por un tubo central de alúmina que constituye el cuerpo de la propia celda, con 3 cañas pirométricas de dos agujeros (diámetro de 0.8 mm) dispuestas radialmente y que se utilizan para aislar los diferentes contactos eléctricos. Una de ellas es el soporte del termopar (tipo S, Pt/Pt-6%Rh), y las otras dos se emplean para alojar los cuatro hilos de Pt que permiten las conexiones eléctricas de la pastilla con el analizador y que terminan formando espiras que constituyen los electrodos. La pastilla se coloca en el extremo del tubo, entre los dos electrodos y se fija con la ayuda de una pequeña varilla de alúmina unida a dos resortes por un hilo trenzado de nicrón resistente a altas temperaturas (figura 3.7c). En el otro extremo de la celda se sitúan las conexiones eléctricas (figura 3.7a). Con esta celda de 4

contactos la resistencia que mide el analizador de impedancias es debida solo a la resistencia del propio material sin ninguna contribución óhmica asociada a los hilos de Pt.

(ii) El control de la temperatura se efectúa mediante controladores PID Eurotherm 808 o 2604 de forma automatizada a través de una comunicación con el ordenador. Este dispositivo permite ajustar con un error de ± 1 K la temperatura desde 423 a 1373 K.

(iii) El analizador de impedancias HP es un puente tipo Wheatstone con "autobalance", capaz de medir impedancias en el rango de 10^{-2} - $10^8 \Omega$ con una resolución expresada en términos de pérdidas de $\tan\delta < 10^{-3}$ mrad y con un rango de frecuencia útil de 20 Hz a 1 MHz. La conexión entre la celda de medida y el HP4284A se realiza mediante un cable coaxial de 4 terminales BNC Agilent modelo 16048A.

-El analizador de frecuencias Solartron tiene un rango de frecuencia útil de 1 mHz a 1 MHz. Las perturbaciones ac que se pueden usar van desde unos pocos milivoltios hasta 1 V, también se puede aplicar una polarización dc de hasta 30 V.

3.2.2. Espectroscopía de impedancias en flujo de gases.

Las medidas de impedancias en diferentes atmósferas se realizaron en una celda de flujo que permite la circulación de gases. En la figura 3.8a se muestra un esquema de la celda utilizada.

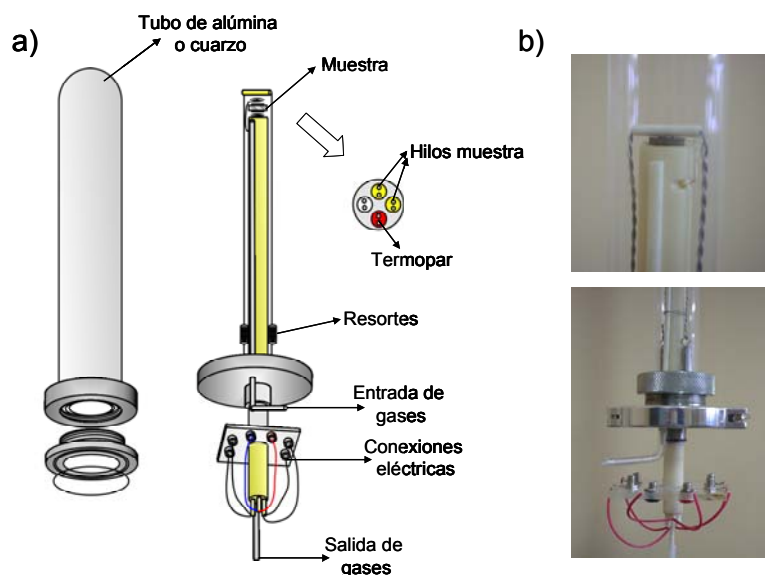


Figura 3.8. a) Esquema de la celda de gases y b) fotografía de la celda de medida usada en el Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de la Laguna, mostrando los detalles de las conexiones eléctricas y la muestra.

El diseño es básicamente el mismo que el de las medidas de impedancias en aire estático pero cuenta con un elemento adicional formado por una caperuza de alúmina o cuarzo unida a un casquillo de acero inoxidable que permite aislar del exterior a la sonda de medida (ver figura 3.8b). El sistema de recubrimiento consta de una entrada y una salida de gases; el flujo de entrada se controla mediante un caudalímetro y el de salida se monitoriza con un borboteador. El sistema de sujeción de la pastilla es el mismo que el descrito en la celda para la realización de medidas en aire estático.

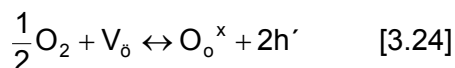
Las medidas eléctricas se realizaron sobre pastillas autosoportadas (~5 ó 10 mm de diámetro, ~ 1 mm de espesor) obtenidas mediante un prensado uniaxial entre 500 y 125 MPa según se tratara de una pastilla de 5 ó 10 mm de diámetro, respectivamente. Estas pastillas se sinterizaron a diferentes tiempos (4-6 horas) y temperaturas entre 1273-1773 K,

dependiendo de la muestra. Para asegurar un buen contacto con los electrodos, las caras de las pastillas se recubrieron con pintura de Pt hasta alcanzar un valor de resistencia eléctrica menor de 1Ω .

3.2.3. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(\text{O}_2) \leq 0.21 \text{ atm}$.

La espectroscopía de impedancias compleja proporciona información de los distintos procesos de conducción que ocurren en un material y en muchos casos permite diferenciar entre la conductividad intrínseca del grano, frontera de grano y de transferencia de carga. Sin embargo, con esta técnica no es posible saber si el material es un conductor iónico puro, mixto o electrónico. Para determinar qué tipo de conductividad domina en nuestro sistema de estudio hay que hacer uso de otros procedimientos experimentales de entre los cuales, el más elemental, es el estudio de la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno.

Dependiendo de la presión parcial de oxígeno a la que sometamos la muestra, vamos a tener al menos tres regiones diferenciadas donde el material va a ser predominantemente electrónico o iónico. A concentraciones de oxígeno elevadas, el ión óxido puede penetrar en la red y ocupar vacantes de oxígeno lo que provoca la generación de huecos de acuerdo con la siguiente expresión:



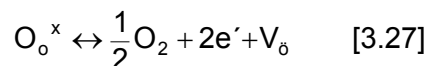
siendo la constante de equilibrio de esta reacción:

$$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{h}']^2 \cdot [\text{O}_\text{o}^\times]}{[\text{V}_\text{o}] \cdot p(\text{O}_2)^{1/2}} \quad [3.25]$$

de donde se deduce que la concentración de huecos en el material varía linealmente con la presión parcial de oxígeno en escala logarítmica:

$$[h^{\cdot}] \propto p(O_2)^{1/4} \quad [3.26]$$

De manera similar, a bajas presiones, los átomos de oxígeno pueden abandonar su posición en la red, generando vacantes de oxígeno y a la vez electrones en la banda de valencia, para mantener así la electroneutralidad de acuerdo con la siguiente reacción:



en este caso, la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K_{red} = \frac{[V_o] \cdot [e']^2 \cdot p(O_2)^{1/2}}{[O_o^x]} \quad [3.28]$$

de donde se deduce que la concentración de electrones en el material varía linealmente con la presión parcial de oxígeno en escala logarítmica:

$$[e'] \propto p(O_2)^{-1/4} \quad [3.29]$$

La conductividad iónica está fijada por la concentración de vacantes intrínsecas² y extrínsecas existentes³ en la muestra. Por ello, en un determinado rango de presiones parciales de oxígeno, la conductividad iónica es constante ya que la cantidad de vacantes no depende de la presión parcial de oxígeno. Por lo tanto, el estudio de la conductividad del material con la presión parcial de oxígeno (ver figura 3.9), permite determinar las regiones en las que el material presenta una conductividad electrónica elevada, de tal

² Se consideran vacantes intrínsecas las debidas a la propia estequiometría de la muestra y que no se generan como consecuencia de una variación en la presión parcial de oxígeno.

³ Los dopantes introducidos por sustitución aliovalente son los responsables de las vacantes extrínsecas del material

manera, que a grandes rasgos, la conductividad total en función de la presión parcial de oxígeno se puede escribir como:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{iónica}} + A_p p(\text{O}_2)^{1/4} + A_n p(\text{O}_2)^{-1/4} \quad [3.30]$$

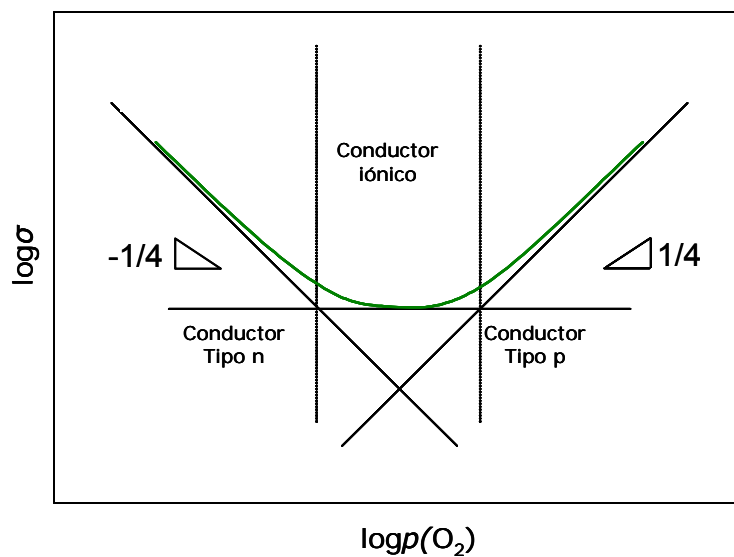


Figura 3.9. Dependencia de la conductividad con la presión parcial de oxígeno.

3.2.3.1. Dispositivo experimental.

La determinación de la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno se ha realizado en un sistema de flujo de gases estanco especialmente diseñado para tal fin. En la figura 3.10 se muestra un esquema y una fotografía del dispositivo utilizado. Se compone de una celda de medida, un horno tubular y un sensor de oxígeno. Las medidas eléctricas se registraron con un analizador de impedancias HP4284A o de respuesta en frecuencias Solartron 1260 (ver esquema en la figura 3.10a) según los casos.

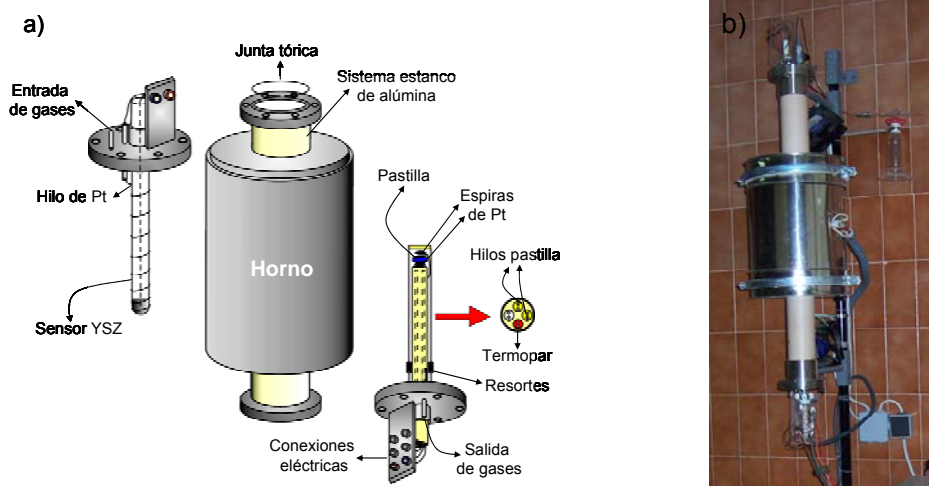


Figura 3.10. a) Esquema de las diferentes partes del dispositivo de medida de espectroscopía de impedancia a presión parcial de oxígeno variable. **b)** Fotografía del horno y la celda construida en la Universidad de Málaga.

(i) La celda de medida está construida sobre un soporte de acero inoxidable con una caña de alúmina de 13 mm de diámetro y 25 cm de longitud con 4 agujeros, por los cuales se hacen pasar 3 cañas pirométricas de dos agujeros que se utilizan para aislar eléctricamente a los hilos. Una de las cañas es el soporte del termopar, el cual se sitúa muy próximo a la pastilla, y las otras dos se emplean para alojar los 4 hilos de Pt (se utiliza el procedimiento de cuatro puntas) que llegan a los electrodos.

(ii) El horno tubular se ha construido arrollando alrededor de un tubo de alúmina denso (99.7% Al_2O_3) hilo de Kanthal[®] (tipo A1). Los extremos del tubo tienen adheridas dos piezas de acero inoxidable que permiten ajustar de forma practicable la celda de medida y un sensor de oxígeno. Estas dos piezas se unen a los terminales con tornillos y una junta tórica para evitar la fuga de gases consiguiendo un sistema prácticamente estanco. Cada uno de los soportes de acero (de la celda de medida y del sensor) tiene una llave que permite purgar el aire interior de la cámara de gases.

(iii) El sensor de oxígeno está construido sobre una vaina no porosa de YSZ de 10 mm de diámetro y 20 cm de longitud abierta sólo por uno de los extremos. Para construir el sensor, en el extremo cerrado se aplica por dentro y por fuera pintura de Pt cubriendo aproximadamente 2 cm de altura y sirve para pegar dos hilos de Pt que se conectan a un voltímetro. El extremo cerrado de la vaina queda en el interior del horno mientras que la parte abierta queda fuera del mismo y está siempre a presión atmosférica. Como consecuencia de la diferencia en presiones parciales de oxígeno dentro y fuera de la celda de gases se genera una diferencia de potencial que se traduce en un valor de presión parcial de oxígeno utilizando la ecuación de Nernst.

Funcionamiento.

Para disminuir la presión parcial de oxígeno dentro de la cámara se hace fluir un gas que puede ser inerte (N_2 , Ar, etc.) o una mezcla reactiva, por ejemplo $5\%H_2-N_2$, $5\%H_2-Ar$. Estas mezclas son más efectivas ya que, a la temperatura a la que se realiza el proceso, el H_2 se combina con el O_2 disminuyendo más acusadamente el contenido en oxígeno en el interior de la cámara. Por ejemplo, si se purga con N_2 se alcanza una presión parcial de 10^{-5} atm a 1173 K, mientras que si el gas empleado es $5\%H_2-Ar$, el valor disminuye hasta 10^{-20} atm a la misma temperatura.

Para realizar un experimento a presión variable de oxígeno, una vez situada la pastilla en la celda, se cierra el sistema y se calienta lentamente ($5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) hasta la temperatura a la que se vaya a realizar el experimento. Cuando ésta es estable se hace pasar un pequeño flujo de gas (aproximadamente a $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, esta situación se reconoce cuando el voltaje permanece constante y la resistencia eléctrica del material no varía. A continuación, se cierra la entrada y salida de gases y se comienzan a registrar los espectros de

impedancias y lecturas del potencial del sensor simultáneamente cada 10 min⁴. Como el sistema no es totalmente estanco el aire entra muy lentamente por difusión incrementándose el valor de la presión parcial de oxígeno de forma progresiva.

La duración total de la medida depende de la temperatura de trabajo y de la velocidad con que el oxígeno vuelva a invadir la cámara de medida siendo en la mayoría de las ocasiones superior a 15 h. En la gráfica 3.11 se muestra a modo de ejemplo la variación de la $p(\text{O}_2)$ con el tiempo en el dispositivo empleado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de la Laguna.

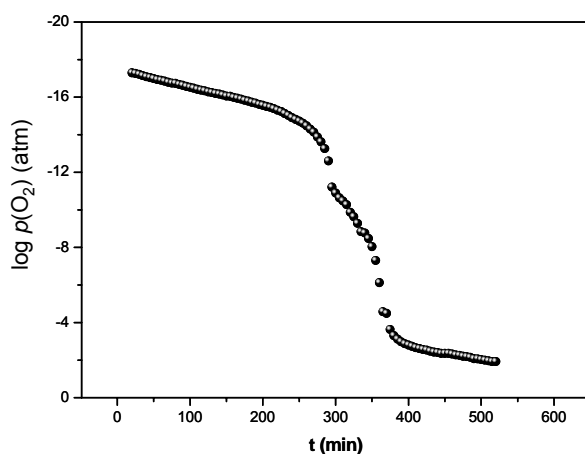


Figura 3.11. Variación de la presión parcial de oxígeno con el tiempo a 1173 K en el dispositivo de medida de la Universidad de la Laguna

En este tipo de medidas existen dos limitaciones importantes, por un lado hay que destacar que la respuesta del sensor sólo es lineal a presiones parciales de oxígeno muy bajas (10^{-25} - 10^{-15} atm) o relativamente altas ($>10^{-5}$ atm). A presiones intermedias (10^{-14} - 10^{-5} atm) se produce un salto muy brusco en un período de tiempo muy corto que nos impide realizar lecturas con precisión. Se ha de considerar que el salto es menor cuanto mayor es la temperatura de trabajo de ahí que, normalmente, las medidas se realicen

⁴ En la Universidad de la Laguna se toman los datos cuando el potencial varía 5 mV.

entre 1073-1273 K. Por otro lado, existe una limitación experimental en la temperatura de trabajo que como mínimo debe ser de 873 K. Por debajo de esta temperatura la conductividad de ion óxido de la YSZ es muy pequeña y no puede usarse como sensor de oxígeno. Por último, es importante destacar que estas medidas son esencialmente de “no-equilibrio”, y en algunas ocasiones los resultados pueden estar afectados por razones de índole cinética.

3.2.4. Técnicas “dc” para la caracterización de conductores mixtos.

Hasta el momento, para evaluar las propiedades de transporte sólo se han empleado técnicas de corriente alterna (ac). Como se ha visto en el apartado 3.2.3 la dependencia de la conductividad con la $p(\text{O}_2)$ y la temperatura permite conocer si existe una contribución electrónica a la conductividad total. Uno de los inconvenientes de la técnica es que no proporciona valores numéricos de la contribución electrónica y además, no permite discriminar pequeñas contribuciones electrónicas. Para separar de una manera fiable las contribuciones iónica y electrónica en un material es necesario el empleo de técnicas de corriente continua (dc) tales como: el método de la fuerza electromotriz en circuito abierto (fem) o una modificación del mismo (método de Gorelov), eficiencia faradaica (ef), permeabilidad electroquímica o técnicas de bloqueo de electrodo llamadas comúnmente “ion-blocking” (Marques, 1994 (a y b)).

3.2.4.1. Determinación del número de transporte iónico: Medida de la fuerza electromotriz, fem.

El número de transporte t_o es uno de los parámetros de mayor importancia a la hora de decidir si un material es útil como electrodo, electrolito o interconector en una pila de combustible. Para la aplicación en pilas, el número de transferencia para el electrolito debe ser superior al 99%

para los iones y e inferior al 1% para los electrones. Mientras que para el uso como electrodo, se requiere mayor contribución electrónica al valor total.

El método de fuerza electromotriz clásico (fem) se basa en la comparación de dos potenciales, uno medido a través del electrolito y otro calculado teóricamente a partir de la ecuación de Nernst. La medida se realiza en circuito abierto y bajo un gradiente de presiones parciales de oxígeno obtenido mediante una bomba electroquímica (Kharton, 2001 (a)).

En un electrolito con resistencia de polarización de los electrodos despreciable, el potencial (o fuerza electromotriz) medido, E_{obs} , viene determinado por la ecuación de Wagner (Wagner, 1933; Rickert, 1982):

$$E_{obs} = \frac{RT}{4F} \int_{p_1}^{p_2} \frac{\sigma_o}{\sigma_o + \sigma_e} d \ln p(O_2) \quad [3.31]$$

donde σ_o y σ_e son las contribuciones iónica y electrónica, respectivamente a la conductividad total, $p(O_2)$ es la presión parcial de oxígeno y p_1 y p_2 son los valores de la presiones de oxígeno en las dos caras de la pastilla.

El número de transporte iónico, t_o , es igual, en el rango de presiones de oxígeno estudiado, al cociente entre la fuerza electromotriz medida (E_{obs}) y el valor del potencial teórico obtenido mediante la ecuación de Nernst:

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [3.32]$$

$$t_o = \frac{E_{obs}}{E_{th}} \quad [3.33]$$

Dispositivo experimental.

La determinación del número de transporte mediante la técnica de fem clásica se realizó en una celda de concentración situada en el interior de un horno tubular. En la figura 3.12 se muestran el dispositivo experimental y una fotografía de la celda de medida de fem, respectivamente, con un esquema de las conexiones necesarias.

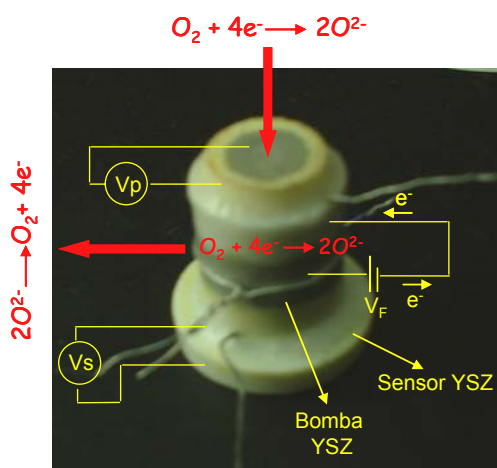


Figura 3.12. Fotografía del dispositivo experimental utilizado para realizar las medidas de fem clásica detallando las ecuaciones químicas que tienen lugar en cada una de las partes.

La celda de concentración consta de tres componentes básicos: un tubo de YSZ y dos pastillas, una del material objeto de estudio y la otra de YSZ. El tubo sinterizado de YSZ tiene unas dimensiones aproximadas de 2 cm de largo y 1 cm de diámetro. A mitad de altura y sobre las superficies interna y externa se deposita pintura de Pt y se adhieren dos hilos de Pt que hacen de electrodos. Las pastillas de YSZ y del material deben ser lisas, de caras paralelas y muy densas (compactaciones superiores al 90%) para evitar la difusión de gases por los poros. En ambas pastillas se pintan dos círculos concéntricos (uno en cada cara) con Pt y se les adhieren sendas espiras de Pt que hacen de electrodos. A continuación las pastillas se pegan sobre el

trozo de tubo con un vidrio sellante de alta temperatura que evita la entrada de aire al sistema.

La realización de la medida es simple. Se comienza aplicando un voltaje controlado (V_F , voltaje de la fuente) sobre la cara interna y externa del tubo, originando que el oxígeno existente en el espacio interior se reduzca a O^{2-} , migre a través de las paredes laterales y se expulse por la superficie externa en forma de O_2 . De esta forma se extrae el dioxígeno existente en el interior de la celda, con esta configuración se dice que el tubo de YSZ está actuando como bomba de oxígeno. Por otro lado, se mide la diferencia de potencial entre las dos caras de la pastilla de YSZ (V_s , voltaje del sensor), que se traduce en presión parcial de oxígeno con la ecuación de Nernst. Simultáneamente se realiza otra medida de la diferencia de potencial a uno y otro lado de la pastilla del material (V_p).

Las medidas experimentales se realizaron entre 973 y 1223 K, incrementando la polarización catódica del interior de la celda desde 50 hasta 800 mV en intervalos de 50 mV, conectando la bomba electroquímica a una fuente Yokogawa (modelo 7651) y monitorizando los valores de los potenciales del sensor y la pastilla con un multímetro multicanal Keithley (modelo 2700). El control del sistema se realiza a través de un PC conectado a la fuente y al multímetro a través de una tarjeta GPIB y utilizando como software el programa Dc Measurements (Abrantes, 2001) diseñado expresamente para este sistema.

3.2.4.2. Determinación del número de transporte iónico: Método de Gorelov.

Los valores del número de transporte iónico o electrónico obtenidos mediante la técnica de fem clásica pueden estar muy afectados por procesos de polarización en la interfase entre el electrolito y los electrodos metálicos.

(Gorelov 1988, Liu 1996). Los errores cometidos pueden estar causados por un cambio de la temperatura o de la presión parcial de oxígeno en los electrodos, respecto a los valores teóricos; por una significativa porosidad de la muestra o por la presencia de impurezas reducibles (por ejemplo, CO) presentes en la mezcla de gases que se suministra a los electrodos (Liu, 1996). Estos errores pueden evitarse usando una celda de medida apropiada y controlando las condiciones de trabajo.

En la figura 3.13a se muestra el circuito equivalente que describe a un conductor mixto iónico- electrónico sometido a un gradiente de presión parcial de oxígeno.

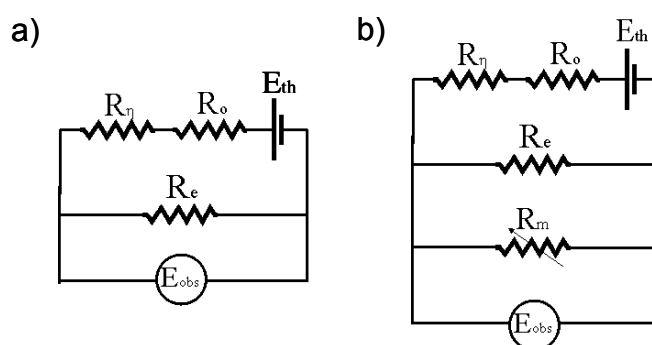


Figura 3.13. **a)** Circuito equivalente que describe a un conductor mixto bajo un gradiente de presiones parciales de oxígeno en circuito abierto. **b)** Circuito cerrado con una resistencia externa variable, R_M .

La corriente eléctrica que circula a través de este circuito se expresa como:

$$I = \frac{E_{th} - \eta}{R_o + R_e} = \frac{E_{obs}}{R_e} \quad [3.34]$$

donde η es la suma de los sobrepotenciales del electrodo y R_o y R_e , las resistencias iónica y electrónica, respectivamente.

Para valores bajos de sobrepotenciales, cuando la dependencia η vs. I es lineal, puede usarse la siguiente definición de resistencia de polarización (R_η):

$$\eta = I \cdot R_\eta \quad [3.35]$$

Expresando el número de transporte iónico en función de las resistencias R_o y R_e , se llega a la siguiente expresión:

$$t_o = \frac{\sigma_o}{\sigma_o + \sigma_e} = \frac{R_e}{R_o + R_e} \quad [3.36]$$

y sustituyendo las ecuaciones [3.35] y [3.36] en [3.34] se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{E_{obs}}{E_{th}} = t_o \left[1 + \frac{R_\eta}{R_o + R_e} \right]^{-1} \quad [3.37]$$

Esta ecuación, obtenida por primera vez por Gorelov (1988), muestra que un valor significativo de la resistencia de polarización de los electrodos se traduce en una subestimación del valor medido del número de transporte iónico, t_o^{obs} , determinado a partir del cociente del potencial teórico y observado. Cuando $R_\eta \ll (R_o + R_e)$ el número de transporte observado y medido son iguales.

Gorelov propuso un método para determinar los números de transporte iónico, teniendo en cuenta los procesos de polarización de electrodos en el material. Este método consiste en colocar una resistencia externa variable (R_M) que permita simular el efecto del aumento de la conductividad electrónica. El circuito equivalente correspondiente se representa en la figura 3.13b. En este caso se tiene que:

$$\frac{E_{th}}{E_{obs}} - 1 = (R_o + R_\eta) \left[\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_M} \right] \quad [3.38]$$

La representación de $(E_{th}/E_{obs} - 1)$ vs. $1/R_M$ es una línea recta de pendiente $(R_o + R_\eta)$ y con intersección sobre el eje de coordenadas igual a $-1/R_e$.

Por tanto, el número de transporte iónico puede ser calculado a partir de un ajuste lineal de los datos experimentales de la siguiente forma:

$$\frac{E_{th}}{E_{obs}} - 1 = A \left(\frac{1}{R_M} \right) + B \quad [3.39]$$

donde $A = (R_o + R_\eta)$ y $B = \left(\frac{R_o + R_\eta}{R_e} \right)$.

La resistencia electrónica puede ser obtenida como:

$$R_e = \frac{A}{B} \quad [3.40]$$

El número de transporte iónico se calculó de la siguiente forma:

$$t_o = 1 - t_e = 1 - \frac{R_t}{R_e} \quad [3.41]$$

siendo R_t la resistencia total del material calculada independientemente por espectroscopía de impedancias y definida como.

$$R_t = \frac{R_e \cdot R_o}{R_e + R_o} \quad [3.42]$$

En el caso de que la resistencia electrónica del material sea muy pequeña, el error cometido en la obtención del valor de B en el ajuste lineal puede llegar a ser muy grande. En este caso se opta por determinar dicho valor a partir del potencial de la muestra en circuito abierto. En circuito abierto $R_M = \infty$ y de la ecuación [3.39] se obtiene: $B = E_{th}/E_{obs} - 1$.

Dispositivo experimental.

La determinación de los números de transporte se ha realizado en una celda de flujo de gases especialmente diseñada. En la figura 3.14 se muestra un esquema del dispositivo. Las medidas se realizaron introduciendo la celda en un horno tubular convencional y conectándola a un analizador de impedancias o a un FRA Solartron 1260.

La celda de medida está construida sobre un tubo de YSZ denso que actúa de soporte central y como sensor de oxígeno. En el interior del mismo se introduce un tubo de alúmina de menor diámetro que permite la entrada de gases sobre la cara inferior de la pastilla lo que genera un gradiente de presiones a través del material en estudio. En la superficie externa se sitúan tres cañas pirométricas sujetas al tubo con hilo de nicrón. Una de ellas es el soporte del termopar, el cual se sitúa muy próximo a la pastilla y, las otras dos se emplean para alojar 4 hilos de Pt. Dos de ellos se utilizan para realizar las medidas de espectroscopía de impedancia (técnica de dos puntas) y los otros dos van situados por dentro y por fuera del tubo de YSZ y sirven para medir la presión de oxígeno en el interior del tubo.

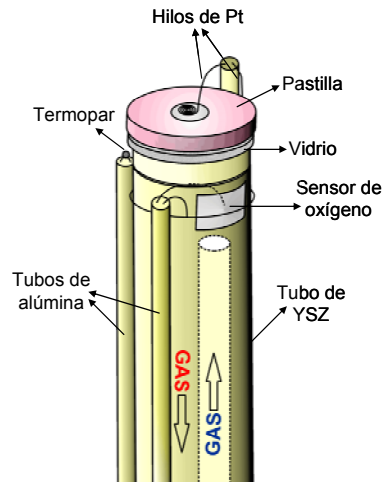


Figura 3.14. Esquema de la celda de Gorelov.

Funcionamiento.

Para realizar la medida la pastilla de la muestra se sella en el extremo final de la celda con un vidrio de alta temperatura, para facilitar la operación el diámetro de ésta debe ser algo inferior al del tubo de YSZ. El gradiente de presiones parciales de oxígeno entre ambas caras de la pastilla se consigue haciendo fluir un gas por el interior del tubo. En estas condiciones se mide el potencial de la pastilla, E_{obs} , y el del sensor, E_{th} , con un multímetro multicanal Keithley (modelo 2700) en función de una resistencia variable R_M que toma valores comprendidos entre 10Ω y $20 \text{ k}\Omega$. El proceso se repite para diferentes temperaturas pudiéndose así obtener la dependencia de t_o frente a $T(K)$.

4. OXOGALATOS DE LANTÁNIDOS (La, Nd, Sm) Y SERIES $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$ (M= Si, Ge, Sn).

En este capítulo¹ se estudian los oxogalatos de lantánidos con un contenido estequiométrico de oxígeno y fórmula general $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ (RE= La, Nd, Sm) y las series $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$ (M= Si, Ge, Sn) con contenido en oxígeno variable. Se ha llevado a cabo su síntesis y se han estudiado por microscopía electrónica de transmisión incluyendo tanto medidas de microanálisis como difracción de electrones. También se ha procedido a un detallado análisis estructural mediante difracción de rayos-X de laboratorio de polvo y de neutrones para obtener una buena descripción estructural y localizar la posición del oxígeno extra en las series con contenido en oxígeno variable. Finalmente se han caracterizado eléctricamente por espectroscopía de impedancias.

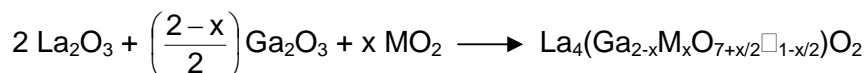
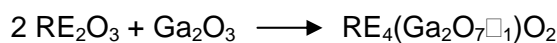
4.1. SÍNTESIS.

Las series $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ (RE= La, Nd, Sm) y $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$ (M= Si, x= 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4; M= Ge, x= 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0; M= Sn, x= 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6) se prepararon por el método cerámico a partir de cantidades estequiométricas de RE_2O_3 ² (Alfa, 99.999%), Ga_2O_3 (Alfa, 99.999%), SiO_2 (ABCR, 99.36%), GeO_2 (Aldrich, 99.998%) y SnO_2 ³ (Alfa, 99.9%), que se mezclaron, molturaron y calcinaron progresivamente hasta una temperatura de 1673 K, según las siguientes ecuaciones generales:

¹ Los resultados más relevantes de este capítulo se han publicado como: "Enhancement of Oxide Ion Conductivity in Cuspidine-Type Materials", Chemistry of Materials 2004, 16, 4969-4968. (ver publicaciones)

² Los óxidos de los lantánidos se descarbonataron por calcinación a 1273 K durante 2 h a una velocidad de calentamiento de 10 K·min⁻¹. Una vez extraído el crisol del horno, el enfriamiento se realizó en un desecador con P₂O₅ y KOH.

³ El óxido de estaño es susceptible de retener agua. Se ha cuantificado por calentamiento a 1273 K durante 10 h a 5 K·min⁻¹. Los crisoles se pesaron antes y después de la calcinación y la pérdida de peso obtenida se tuvo en cuenta a la hora de calcular la masa de reactivo a pesar.



Las mezclas iniciales se molturaron en un mortero de ágata durante 10 minutos y se precalcinaron a 1473 K (1373 K para las series $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\text{O}_{1-x/2})\text{O}_2$ (M= Si, Ge, Sn) durante 12 h en crisoles de Pt con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez frías, se molturaron de nuevo en un mortero de ágata hasta obtener un polvo suelto y se homogenizaron durante 3 h en un molino planetario⁴, se prensaron⁵ y se sometieron a un segundo tratamiento térmico a 1673 K durante 48 h en crisoles tipo ZGS (Pt-10%Rh). Algunas composiciones de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\text{O}_{1-x/2})\text{O}_2$ necesitaron un tratamiento térmico adicional a 1773 K durante 2 (x= 0.6) y 4 h (x= 0.8 y 1.0). En cada tratamiento térmico se pesaron los crisoles antes y después del proceso para controlar la posibilidad de una pérdida de peso ligada a la volatilización del Ge a esas temperaturas y tiempos. De ahora en adelante se denominará a cada una de las composiciones nominales como RE_4 , Si_x , Ge_x y Sn_x para las series $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{O}_1)\text{O}_2$ (RE= La, Nd, Sm), $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\text{O}_{1-x/2})\text{O}_2$ (x= 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4), $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\text{O}_{1-x/2})\text{O}_2$ (x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0), y $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7+x/2}\text{O}_{1-x/2})\text{O}_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6), respectivamente.

Estas condiciones sintéticas se eligieron como primera opción, entre las muchas variantes que se encuentran en la literatura consultada y son análogas a las utilizadas por otros autores para la preparación de composiciones similares a las presentadas en este capítulo (Joubert, 2002; Chesnaud, 2004). Las condiciones sintéticas no se modificaron al ser buenos

⁴ A 100 r.p.m y divididos en 9 períodos de 20 min, separados por pausa de 3 min y alternando el sentido de giro en cada etapa.

⁵ Mediante un prensado uniaxial a 100 MPa durante un minuto en un troquel de 16 mm de diámetro.

los resultados obtenidos. Las series Si_x y Sn_x se prepararon adicionalmente por otras rutas sintéticas alternativas para intentar ampliar el rango composicional de las disoluciones sólidas (ver anexo I).

4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

4.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.

En la figura 4.1 se representa los difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de los compuestos con estequiometría nominal $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ (RE= La, Nd, Sm).

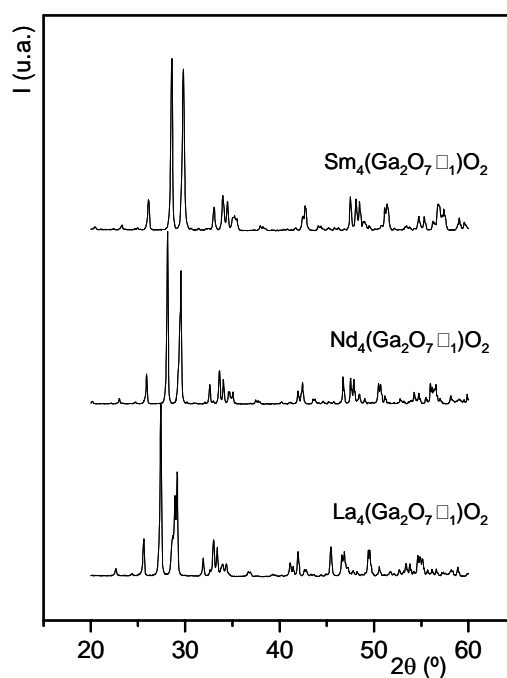


Figura 4.1. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de la serie $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ (RE= La, Nd, Sm).

Todas las composiciones de la serie $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ se obtuvieron como materiales cristalinos, siendo la estructura tipo cuspidina la fase dominante en las condiciones sintéticas empleadas. En las figuras 4.2, 4.3 y

4.4 se representan los difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de los compuestos con estequiometría nominal $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ M= Si, Ge y Sn, respectivamente. Ninguna de las tres series es monofásica en todo el rango composicional ensayado segregándose diferentes compuestos, por ejemplo, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (marcado en la figura 4.2 con el símbolo \diamond PDF, 76-0338) en las muestras de Si o La_2O_3 y $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (marcados en la figura 4.4 con los símbolos \times , PDF 83-1344 y \bullet , PDF 73-1686, respectivamente) en la serie de Sn. En las muestras de Ge no ha podido identificarse la fase que se segrega.

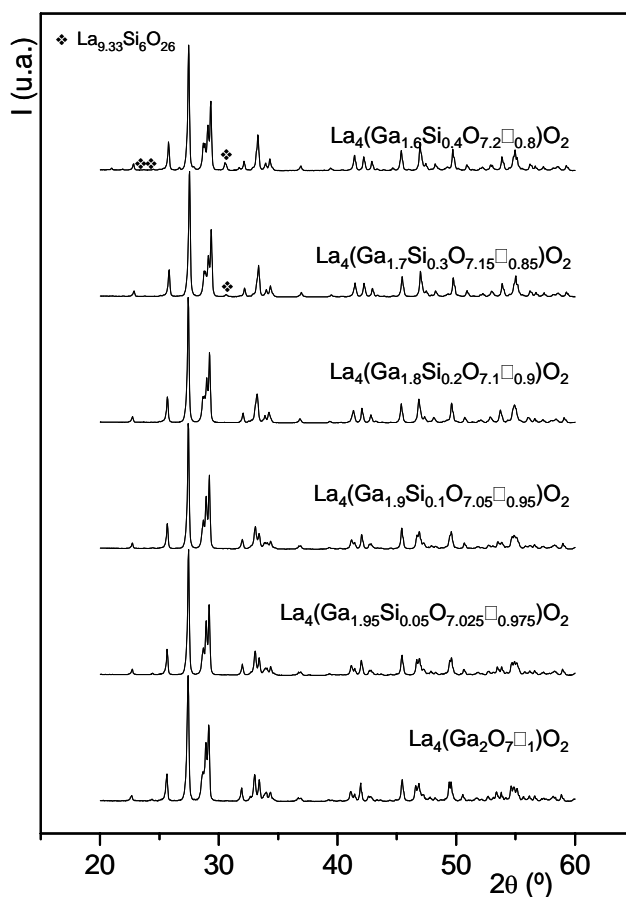


Figura 4.2. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ para las composiciones $x= 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. Se han etiquetado los picos que no pertenecen a la estructura tipo cuspidina.

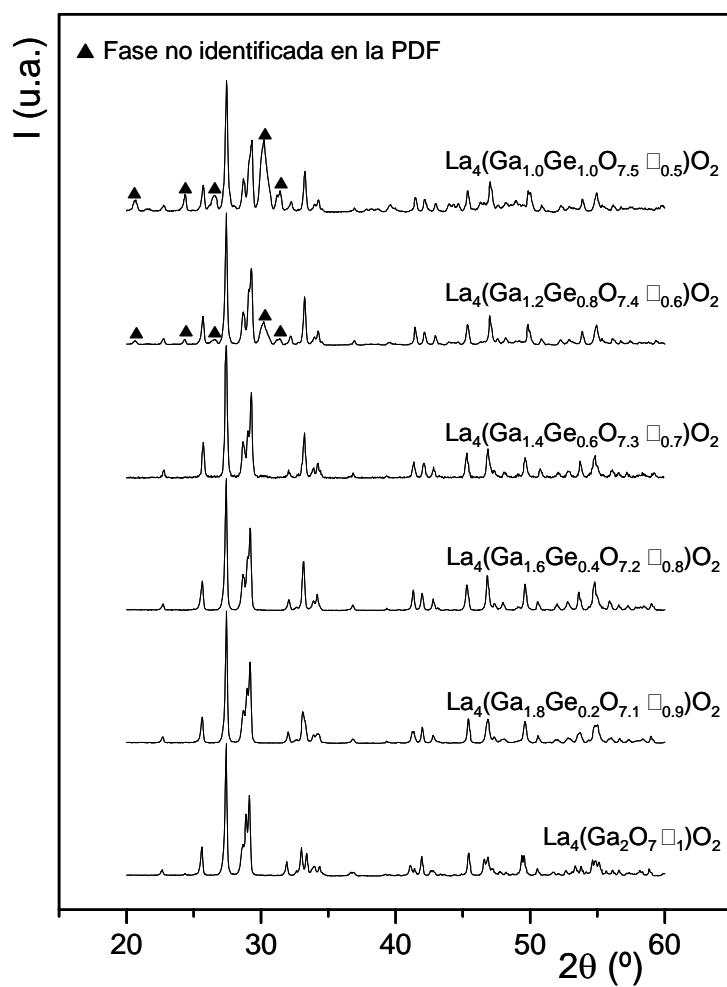


Figura 4.3. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de la serie $La_4(Ga_{2-x}Ge_xO_{7+x/2} \square_{1-x/2})O_2$ para las composiciones $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 . Se han etiquetado los picos que no pertenecen a la estructura tipo cuspidina.

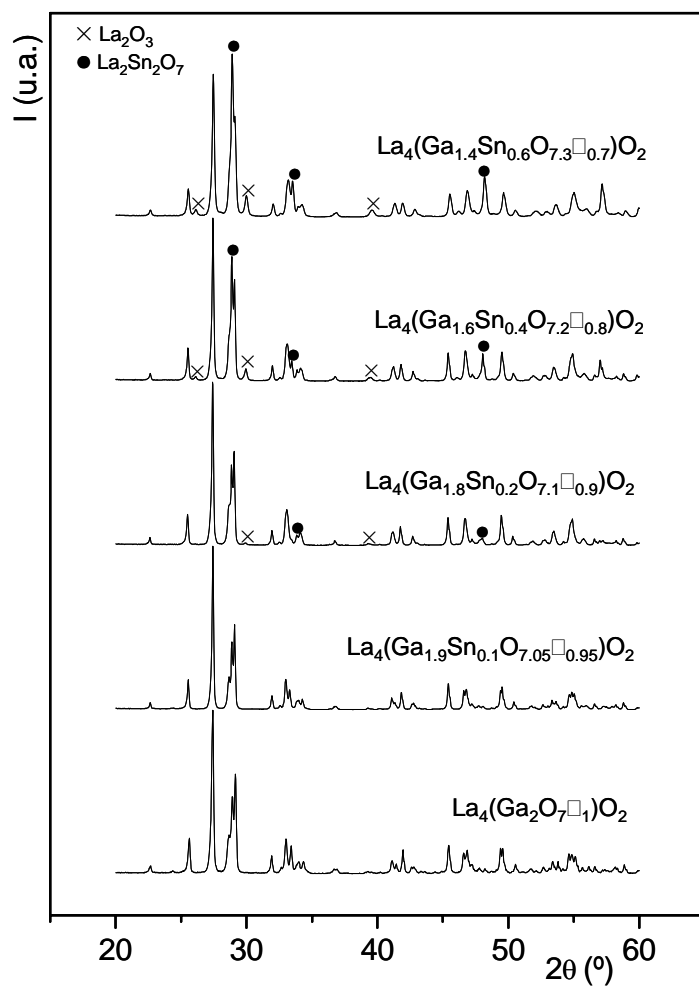


Figura 4.4. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ para las composiciones $x=0.1, 0.2, 0.4$ y 0.6 . Se han etiquetado los picos que no pertenecen a la estructura tipo cuspidina.

4.2.1.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.

Las estructuras cristalinas de todas las composiciones se han refinado por el método de Rietveld utilizando datos de difracción de rayos-X de laboratorio⁶. Se comenzó por el estudio de la composición La_4 usando como modelo de partida para el refinamiento la estructura publicada por Brandle *et al.* (1969) para el $\text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (ICSD 16085) reemplazando los átomos de Eu y Al por La y Ga, respectivamente. En el proceso del refinamiento primero se ajustaron los parámetros globales: factor de escala, fondo, celdilla unidad, desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos. Este procedimiento se aplicó al resto de composiciones de ambas series partiendo de la estructura obtenida para el compuesto $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ y sustituyendo el átomo de La por Nd o Sm (para la serie RE_4) e introduciendo Si, Ge y Sn en la posición del Ga⁷ (para las series Si_x , Ge_x y Sn_x , respectivamente). A continuación, se refinaron los parámetros atómicos posicionales y, por último, los factores de agitación térmica isotrópicos hasta convergencia.

$\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$.

Los análisis realizados por el método de Rietveld confirmaron que las composiciones preparadas de la serie $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ se obtienen como fases puras. En la figura 4.5 se representa una región seleccionada del difractograma de la composición La_4 donde se demuestra que no existe segregación de fases; y en la tabla 4.1 se muestran los parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

⁶ Todos los difractogramas se registraron usando radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ e idénticas condiciones experimentales: rendijas 2, 2, y 0.2 mm, de 15 a 110° (2 θ), tamaño de paso 0.03° y 16 s de tiempo de conteo.

⁷ Esta modificación necesitó lógicamente cambiar adecuadamente los factores de ocupación de los átomos de Ga, Si, Ge, Sn y O.

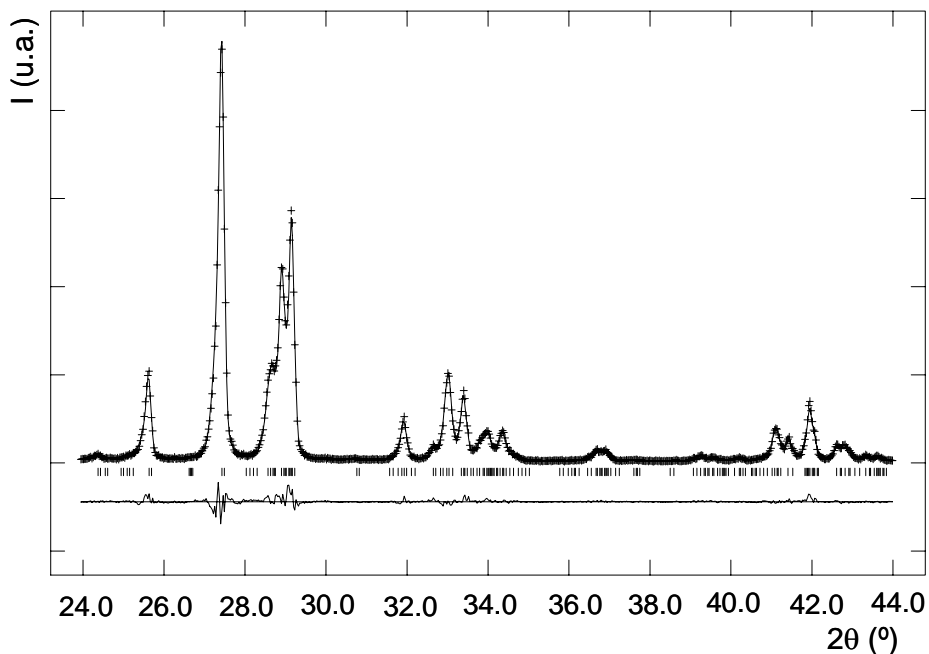


Figura 4.5. Región seleccionada de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (+ + + +), calculado (—) y la curva diferencia (abajo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ en el grupo espacial monoclinico $\text{P}12_1/c1$. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría. El ajuste de los difractogramas de las dos muestras restantes es muy similar por lo que no se dan.

Tabla 4.1. Parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad de $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ (RE= La, Nd, Sm) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X en el grupo espacial $\text{P}12_1/c1$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)
$\text{Sm}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$	7.6655(1)	10.8614(2)	11.4152(2)	108.795(1)	224.93(1)
$\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$	7.7710(1)	10.9787(2)	11.4838(2)	109.047(1)	231.53(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$	7.9768(1)	11.2036(2)	11.6257(2)	109.460(1)	244.90(1)

El volumen de la celdilla unidad aumenta en el orden $\text{Sm}_4 < \text{Nd}_4 < \text{La}_4$, en buen acuerdo con la variación del radio iónico de Shannon (1976) en coordinación de ocho átomos de oxígeno ($r(\text{Sm}^{3+}) = 1.08 \text{ \AA}$, $r(\text{Nd}^{3+}) = 1.11 \text{ \AA}$ y $r(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$).

$$\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$$

Los análisis cuantitativos realizados por el método de Rietveld indicaron que las composiciones $\text{Si}_{0.3}$ y $\text{Si}_{0.4}$ contenían un 2.1(1) y 5.9(1)% en peso de $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (ICSD 30585), respectivamente. En base a estos resultados se ha establecido que el límite de solubilidad de las series debe ser muy cercano a $x=0.2$. En la figura 4.6 se representa una región seleccionada de los difractogramas de la composición $\text{Si}_{0.4}$ donde se observa el ajuste de los picos debido a la fase secundaria; y en la tabla 4.2 se muestran los parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

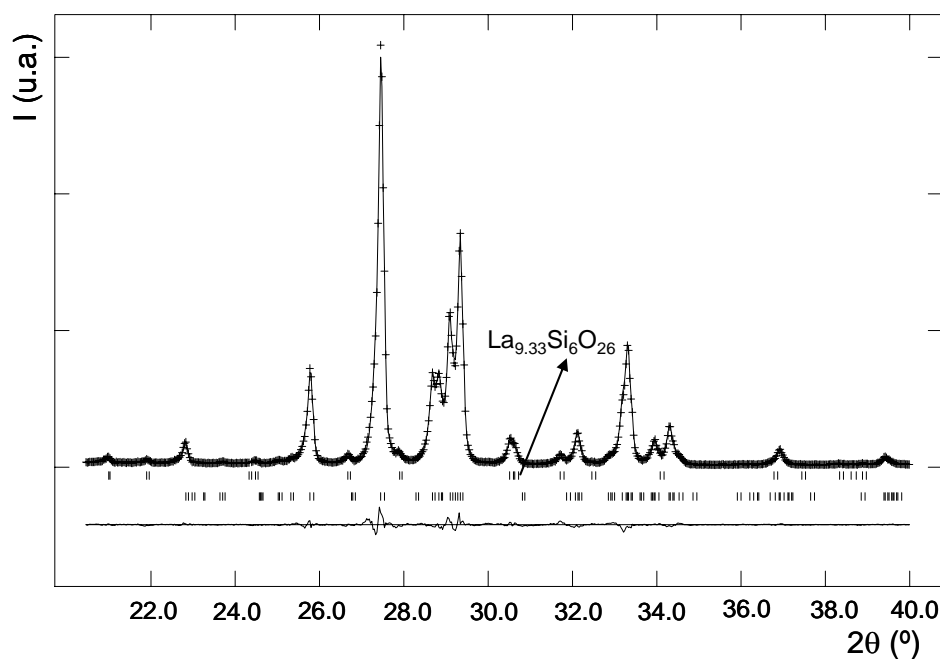


Figura 4.6. Región seleccionada de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abajo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_{7.2}\text{□}_{0.8})\text{O}_2$ en el grupo espacial $\text{P}12_1/\text{c}1$ donde se observa la segregación de la fase secundaria. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 4.2. Parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad de $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X en el grupo espacial $P12_1/c1$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)
$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$	7.9768(1)	11.2036(2)	11.6257(2)	109.460(1)	244.90(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{7.025}\square_{0.975})\text{O}_2$	7.9804(1)	11.1914(2)	11.6189(2)	109.549(1)	244.47(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{7.05}\square_{0.95})\text{O}_2$	7.9803(2)	11.1887(3)	11.6116(3)	109.613(1)	244.16(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{7.1}\square_{0.9})\text{O}_2$	7.9829(2)	11.1584(2)	11.6263(3)	109.982(2)	243.32(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{7.15}\square_{0.85})\text{O}_2$	7.9867(2)	11.1456(3)	11.6189(4)	110.141(4)	242.76(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$	7.9885(2)	11.1370(2)	11.6054(5)	110.148(6)	242.33(1)

El volumen de la celdilla unidad disminuye a lo largo de la serie, en buen acuerdo con la variación del radio iónico de Shannon (1976) de los cationes en coordinación tetraédrica ($r(\text{Ga}^{3+})= 0.47$ y $r(\text{Si}^{4+})= 0.26$ Å). En la figura 4.7 se representa la variación el volumen por fórmula unidad con la composición para la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$. El hecho experimental de la segregación de fases a partir de $x > 0.2$ está en aparente contradicción con la disminución del volumen de la celda unidad de las oxo-cuspidinas con silicio para $x > 0.2$ lo que indica que el Si sigue incorporándose a la estructura. Sin embargo, una inspección detallada de la variación de los volúmenes indica que para $x > 0.2$ la tasa de disminución del volumen baja lo que es compatible con la segregación parcial de una segunda fase rica en Si.

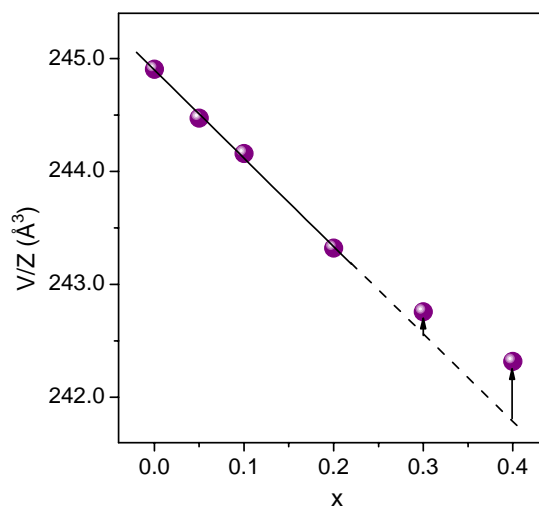


Figura 4.7. Variación del volumen por fórmula unidad con la composición para la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x=0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4).

$\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$

Los análisis realizados por el método de Rietveld confirmaron que el límite de solubilidad del Ge se encuentra aproximadamente en $x=0.6$. A pesar de la calcinación adicional (1773 K 4h) a la que fueron sometidas las composiciones $x=0.8$ y 1.0 no se consiguió aumentar el límite de solubilidad. Ante la imposibilidad de identificar la fase secundaria observada en composiciones con $x \geq 0.6$ no se pudo llevar a cabo un análisis cuantitativo de fases. En la figura 4.8 se representa una región seleccionada de los difractogramas de la composición $\text{Ge}_{0.8}$ donde se observa la segregación de la fase desconocida; y en la tabla 4.3 se muestran los parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

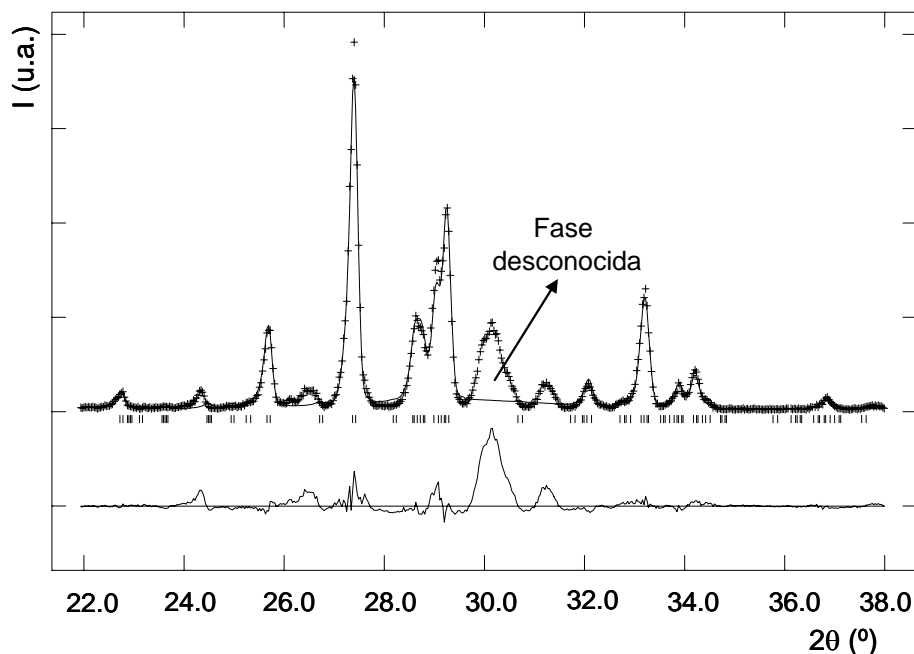


Figura 4.8. Región seleccionada de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abajo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.2}\text{Ge}_{0.8}\text{O}_{7.4}\square_{0.6})\text{O}_2$ en el grupo espacial $P12_1/c1$ donde se observa la segregación de la fase secundaria desconocida. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 4.3. Parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad de $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X en el grupo espacial $P12_1/c1$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)
$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	7.9768(1)	11.2036(2)	11.6257(2)	109.460(1)	244.90(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{7.1}\square_{0.9})\text{O}_2$	7.9847(2)	11.1692(3)	11.6438(3)	109.763(2)	244.31(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$	8.0027(2)	11.1573(3)	11.6709(7)	110.046(9)	244.74(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$	8.0081(2)	11.1594(3)	11.6435(6)	110.124(7)	244.25(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.2}\text{Ge}_{0.8}\text{O}_{7.4}\square_{0.6})\text{O}_2$	7.993(1)	11.130(2)	11.620(4)	110.07(4)	242.8(1)

Como puede observarse, la variación de los parámetros de la celdilla unidad a lo largo de la serie es muy pequeña (menos de un 0.3% en volumen). Esta pequeña evolución se debe a la participación conjunta de tres factores: en primer lugar, la sustitución de Ga^{3+} por un catión de menor tamaño debería contraer la estructura ligeramente (radio iónico de Shannon

(1976) de los cationes en coordinación tetraédrica, $r(\text{Ga}^{3+})= 0.47 \text{ \AA}$ y $r(\text{Ge}^{4+})= 0.39 \text{ \AA}$); en segundo lugar, para mantener la electroneutralidad hay una concomitante introducción de oxígeno extra en una posición vacía que debería expandir la red a lo largo de los ejes b y c ; y, por último, tiene lugar una distribución del oxígeno extra entre dos sitios disponibles que además cambia a lo largo de la serie.

$\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$.

Los análisis cuantitativos realizados por el método de Rietveld indicaron que las composiciones $\text{Sn}_{0.2}$, $\text{Sn}_{0.4}$ y $\text{Sn}_{0.6}$ contenían un 0.9(1), 4.2(1) y 7.4(2)% en peso de La_2O_3 (ICSD 56771) y un 2.7(1), 10.3(1) y 19.9(3)% de $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (ICSD 24195), respectivamente. En base a estos resultados se ha establecido que el límite de solubilidad de la serie debe ser muy cercano $x= 0.1$. En la figura 4.9 se representa una región seleccionada de los difractogramas de la composición $\text{Sn}_{0.6}$ donde se observa el ajuste de los picos debidos a las fases secundarias.

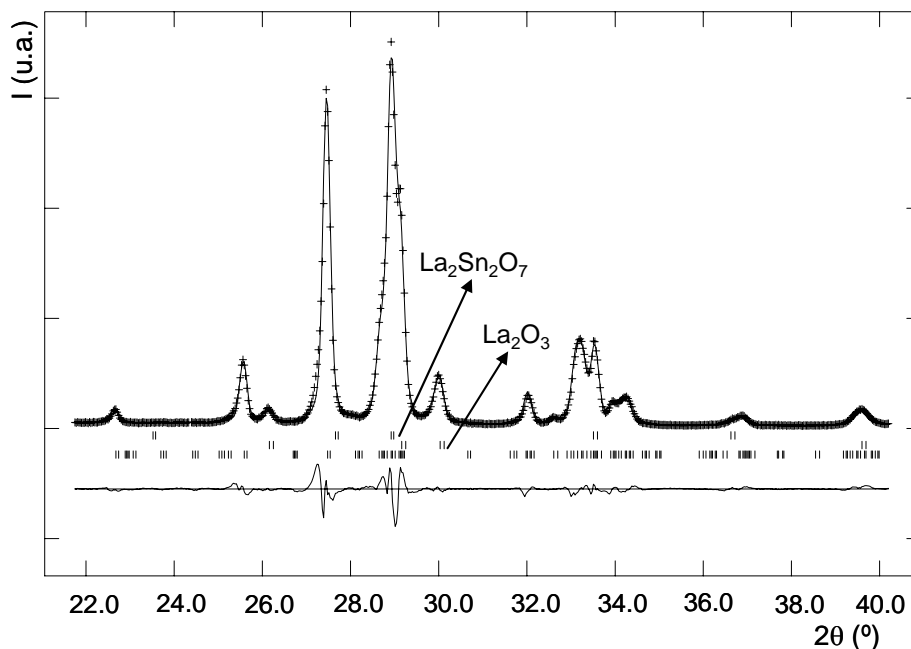


Figura 4.9. Región seleccionada de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abaxo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ en el grupo espacial $P12_1/c1$ donde se observa la segregación de fases secundarias. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

En la tabla 4.4 se muestran los parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

Tabla 4.4. Parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad de $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.6) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X en el grupo espacial $P12_1/c1$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)
$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$	7.9768(1)	11.2036(2)	11.6257(2)	109.460(1)	244.90(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{7.05}\square_{0.95})\text{O}_2$	7.9786(1)	11.1987(2)	11.6621(2)	109.544(1)	245.49(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{7.1}\square_{0.9})\text{O}_2$	7.9794(2)	11.1890(3)	11.6911(3)	109.758(2)	245.59(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$	7.9810(2)	11.1876(3)	11.6887(4)	109.763(3)	245.55(1)

Como puede observarse, el volumen de la celdilla unidad aumenta a lo largo de la serie alcanzando un valor máximo para $x = 0.2$ a partir del cual se mantiene prácticamente constante, en consonancia con el límite composicional hallado en la disolución sólida. El incremento del volumen está

en buen acuerdo con la variación del radio iónico de Shannon (1976) de los cationes en coordinación tetraédrica ($r(\text{Ga}^{3+})= 0.47$ y $r(\text{Sn}^{4+})= 0.55$ Å) y con la introducción de oxígeno extra en las posiciones vacantes para mantener la electroneutralidad. Parece existir una cercana relación entre el radio iónico del dopante y el límite superior de solubilidad de las series. En la figura 4.10 se representa la variación del límite de la disolución sólida con el tamaño del catión introducido. El Si^{4+} y Sn^{4+} con un tamaño mucho menor y mayor que el Ga^{3+} (una diferencia del 45 y 17%, respectivamente), presentan un límite de solubilidad muy bajo ($x \leq 0.2$ para Si_x y $x \leq 0.1$ para Sn_x). En cambio para Ge^{4+} con un tamaño un 17% menor que el Ga^{3+} se alcanza la mayor solubilidad. A modo de comparación, también se ha incluido en el gráfico los datos del Ti^{4+} (la sustitución $\text{Ga}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ es objeto de estudio del siguiente capítulo) donde puede observarse que la disolución sólida es completa ya que el catión Ti^{4+} presenta el radio iónico más similar al Ga^{3+} . Otro parámetro importante es la facilidad de adoptar la coordinación de bipirámide trigonal, MO_5 , por parte del catión dopante siendo más viable para los cationes Ti^{4+} y Ge^{4+} que para los restantes.

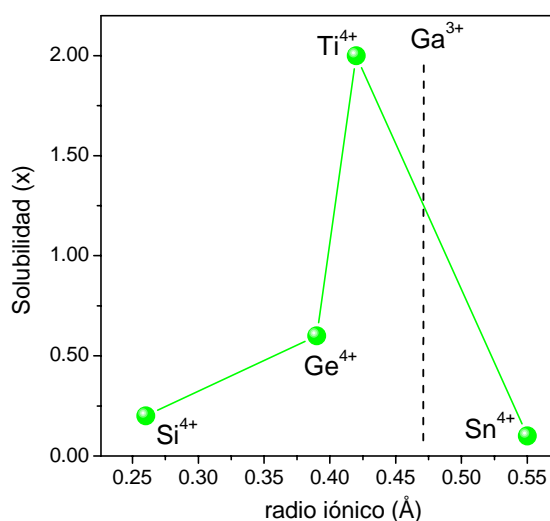


Figura 4.10. Variación de la solubilidad en función del tamaño del radio iónico de los cationes Si^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} y Sn^{4+} para las series $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$ (M= Si, Ge, Ti, Sn).

Debido al pequeño rango de existencia de las series $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ M= Si y Sn, a partir de ahora sólo se estudiarán las series $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ y $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$.

4.2.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X, EDX.

La sustitución aliovalente de Ga^{3+} por Ge^{4+} no puede analizarse por técnicas de difracción de rayos-X ni de neutrones ya que son cationes isoelectrónicos y tienen factores de dispersión frente a los neutrones muy similares (7.29 y 8.18 pm, respectivamente). Por tanto, ante la imposibilidad de conocer mediante técnicas de difracción qué porcentaje de Ge está presente en la estructura, se realizaron medidas de microanálisis. El análisis químico se llevó a cabo para las composiciones $\text{Ge}_{0.2}$, $\text{Ge}_{0.4}$ y $\text{Ge}_{0.6}$ estudiando una media de 20 cristales para cada composición y en las condiciones descritas en la sección 2.2.2.2 de la presente memoria. La estequiometría del metal se determinó a partir de las relaciones molares de La/Ga y La/Ge. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.5, donde también se muestran las estequiometrías nominales a modo de comparación.

Tabla 4.5. Estequiometrías nominales y experimentales para $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ (X= 0.2, 0.4 y 0.6) obtenidas a partir de datos de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X.

<i>Estequiometría nominal</i>	<i>Estequiometría experimental</i>
$\text{La}_4\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{9.1}$	$\text{La}_{4.0}\text{Ga}_{1.75(8)}\text{Ge}_{0.21(2)}\text{O}_y$
$\text{La}_4\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{9.2}$	$\text{La}_{4.0}\text{Ga}_{1.58(4)}\text{Ge}_{0.39(4)}\text{O}_y$
$\text{La}_4\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{9.3}$	$\text{La}_{4.0}\text{Ga}_{1.40(6)}\text{Ge}_{0.58(4)}\text{O}_y$

Se puede concluir que la sustitución de Ga^{3+} por Ge^{4+} tiene lugar y, además, está en excelente acuerdo con la estequiometría nominal. Los estudios de microanálisis también descartan la pérdida de germanio por volatilización, ya que las razones Ga/Ge y el valor absoluto de germanio están en óptima concordancia con el nominal.

4.2.3. Difracción de rayos-X de laboratorio y de neutrones, DRXLP y DNP.

Las estructuras cristalinas de La_4 y $\text{Ge}_{0.6}$ a temperatura ambiente (RT) se estudiaron mediante un refinamiento combinado por el método de Rietveld con datos de rayos-X de laboratorio y de neutrones. Como modelos de partida se utilizaron los refinamientos finales obtenidos por DRXLP a los que se les incluyó el conjunto de datos de neutrones.

$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$.

En el proceso de refinamiento primero se ajustaron los parámetros globales del difractograma de neutrones: factor de escala, fondo (función de interpolación lineal de treinta y seis términos), desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos (función pseudo-Voigt⁸ con 18 términos); y a continuación se refinó la longitud de onda de los neutrones. Por último, y utilizando simultáneamente los dos conjuntos de datos se refinaron la celdilla unidad, los parámetros atómicos posicionales y los factores de agitación térmica hasta convergencia y sin restricciones. En la figura 4.11 se muestran los difractogramas de neutrones experimental, calculado y la curva diferencia de la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de datos DRXLP y DNP.

⁸ Número 2 en el GSAS, descrita por Howard (1982) y generalizada por Thompson *et al.* (J. Appl. Cryst., 20, 79-83, 1987).

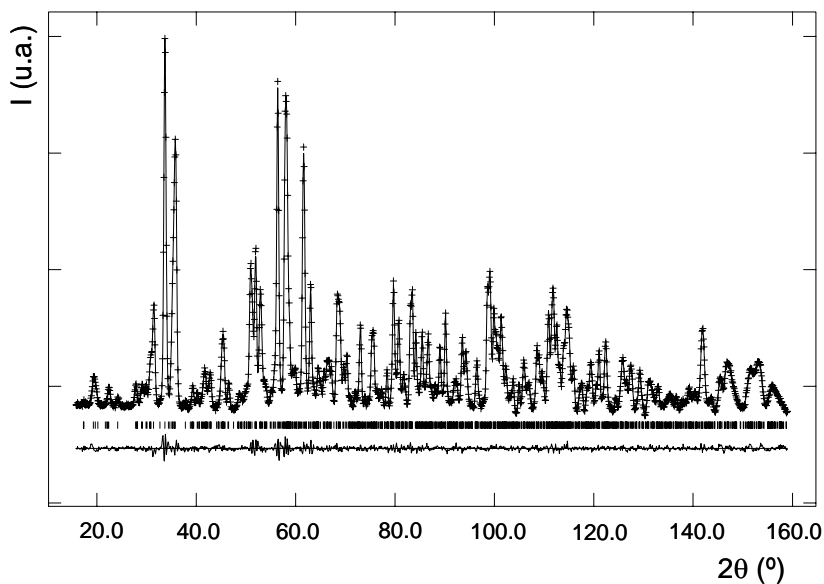


Figura 4.11. Diffractogramas de neutrones experimental (+++), calculado (—) y curva diferencia (abajo) de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ en el grupo espacial $P12_1/c1$ obtenidos en el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y neutrones. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

En la tabla 4.6 se muestran los parámetros de red, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos obtenidos mediante el refinamiento combinado de datos de DRXLP y DNP; y en la tabla 4.7 se muestran las principales distancias interatómicas.

Tabla 4.6. Parámetros de celda, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos de $La_4(Ga_2O_7 \square_1)O_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y neutrones a temperatura ambiente en el grupo espacial P12₁/c1.

a (Å)	7.9791(1)			
b (Å)	11.2054(2)	R_{wp}^X/R_{wp}^N (%)	8.44/1.55	
c (Å)	11.6276(2)	R_p^X/R_p^N (%)	6.50/1.20	
β (°)	109.468(1)	R_F^X/R_F^N (%)	2.09/0.79	
V/Z (Å³)	245.04(1)			
	x	y	z	U _{iso} (Å ²)
La(1)	0.5235(4)	0.0992(2)	0.7885(2)	0.002(1)
La(2)	0.0260(4)	0.0851(2)	0.8088(2)	0.004(1)
La(3)	0.3338(4)	0.1247(3)	0.4277(3)	0.002(1)
La(4)	0.8372(4)	0.1233(3)	0.4152(3)	0.003(1)
Ga(1)	0.2211(5)	0.1912(3)	0.1298(3)	0.002(1)
Ga(2)	0.6532(5)	0.1887(3)	0.1179(3)	0.002(1)
O(1)	0.7835(6)	0.2193(5)	0.7480(4)	0.003(1)
O(2)	0.2361(6)	0.2202(4)	0.7678(4)	0.005(1)
O(3)	0.2222(7)	0.0356(6)	0.1750(5)	0.008(1)
O(4)	0.0763(6)	0.2329(5)	0.9786(5)	0.010(1)
O(5)	0.4332(8)	0.2476(4)	0.1171(5)	0.006(1)
O(6)	0.6352(7)	0.2295(5)	0.9624(4)	0.009(1)
O(7)	0.7041(7)	0.0357(6)	0.1749(5)	0.008(1)
O(8)	0.0720(9)	-0.0004(5)	0.3933(6)	0.004(1)
O(9)	0.5710(8)	0.0086(5)	0.3978(6)	0.004(1)

Los superíndices X y N se refieren a los resultados obtenidos con los datos de DRXLP y DNP, respectivamente.

Tabla 4.7. Selección de las principales distancias de enlace (Å) de $La_4(Ga_2O_7 \square_1)O_2$ obtenidas en el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y de neutrones a temperatura ambiente.

La(1)-O(1)	2.643(6)	La(2)-O(1)	2.365(6)	La(3)-O(2)	2.473(6)
La(1)-O(2)	2.606(6)	La(2)-O(2)	2.421(6)	La(3)-O(3)	2.946(6)
La(1)-O(3)	2.449(7)	La(2)-O(3)	2.457(7)	La(3)-O(4)	2.816(6)
La(1)-O(5)	2.546(5)	La(2)-O(4)	2.504(6)	La(3)-O(5)	2.523(6)
La(1)-O(6)	2.411(5)	La(2)-O(7)	2.497(7)	La(3)-O(6)	2.823(5)
La(1)-O(7)	2.506(6)	La(2)-O(8)	2.410(7)	La(3)-O(8)	2.436(7)
La(1)-O(9)	2.373(6)	<La(2)-O>	2.442	La(3)-O(9)	2.416(6)
<La(1)-O>	2.505			La(3)-O(9)	2.430(7)
				<La(3)-O>	2.608
La(4)-O(1)	2.553(6)	Ga(1)-O(2)	1.857(5)		
La(4)-O(4)	2.417(6)	Ga(1)-O(3)	1.821(6)	Ga(2)-O(1)	1.839(5)
La(4)-O(6)	2.492(7)	Ga(1)-O(4)	1.814(5)	Ga(2)-O(5)	1.872(6)
La(4)-O(7)	2.814(6)	Ga(1)-O(5)	1.857(7)	Ga(2)-O(6)	1.824(6)
La(4)-O(8)	2.412(7)	<Ga(1)-O>	1.837	Ga(2)-O(7)	1.835(7)
La(4)-O(8)	2.511(7)			<Ga(2)-O>	1.842
La(4)-O(9)	2.432(7)				
<La(4)-O>	2.519				

En la figura 4.12 se representa la estructura cristalina de la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$. Ésta puede describirse como un entramado de cadenas de poliedros $\text{LaO}_7/\text{LaO}_8$ que comparten aristas y son paralelas al eje *a* con grupos tetraédricos digalatos, Ga_2O_7 , uniéndolas a través de los vértices. Se han señalado las posiciones de las vacantes de oxígeno presentes entre los grupos digalatos.

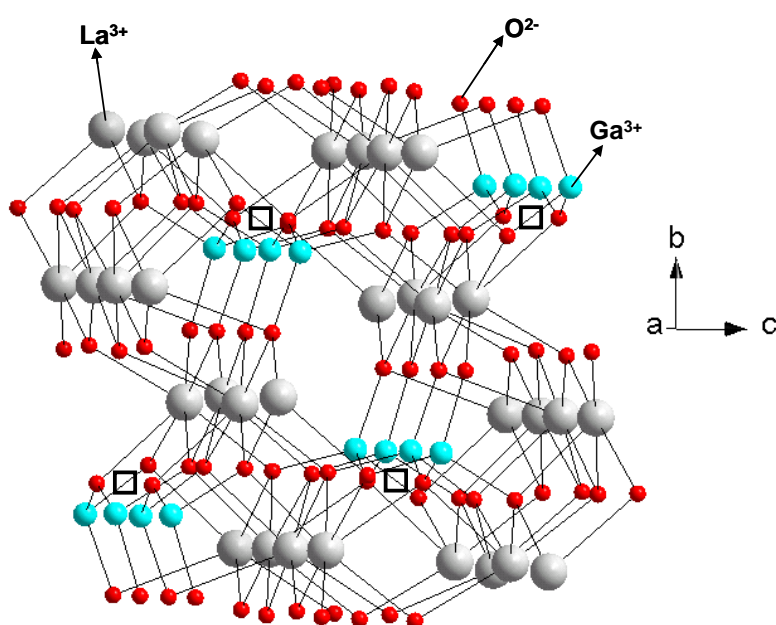


Figura 4.12. Estructura cristalina de $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ a lo largo del eje *a* mostrando las posiciones de las vacantes de oxígeno, \Box , entre los grupos digalatos.



La metodología empleada para realizar el refinamiento fue idéntica a la utilizada en La_4 . Después de la convergencia de los parámetros globales se introdujo el oxígeno extra, O(10), necesario para mantener la electroneutralidad de la estructura debido a la sustitución de Ga^{3+} por Ge^{4+} . La posición de este oxígeno se localizó a partir del pico más intenso del mapa de diferencia de Fourier obtenido con los datos de neutrones. La introducción de este nuevo oxígeno, mejoró significativamente los factores de acuerdo (R_{wp}

disminuyó un 0.55%). El ajuste se inició con los valores nominales de los factores de ocupación del O(5) y O(10) (1 y 0.3, respectivamente), los cuales forman las cadenas de bipirámides trigonales y posteriormente se refinaron libremente hasta convergencia obteniéndose unos valores de 0.69(2) y 0.59(2), respectivamente. Como se observa, la ocupación final del O(10) no proviene sólo de la sustitución $\text{Ga}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$ sino también del vaciado parcial del O(5). La estequiometría final de oxígeno obtenida es $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.28(3)})\text{O}_2$ que está en excelente acuerdo con la estequiometría nominal $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.30})\text{O}_2$. Es necesario resaltar que la estructura de la oxocúspida es bastante compleja, consta de 16 átomos en la parte asimétrica de la celda unidad, todos ellos en posiciones generales. Por tanto, hay 48 parámetros atómicos posicionales y 16 factores de agitación térmica isotrópicos de los que sólo se refinaron 15, ya que los de los átomos O(5) y O(10) se ajustaron al mismo valor para evitar correlaciones.

En la figura 4.13 se muestran los difractogramas de rayos-X y de neutrones experimentales, calculados y las curvas diferencia para la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.30}\text{□}_{0.7})\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de datos de DRXLP y DNP. En la tabla 4.8 se muestran los parámetros de red, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos obtenidos mediante el refinamiento combinado de datos de DRXLP y DNP; y en la tabla 4.9 se muestran las principales distancias interatómicas.

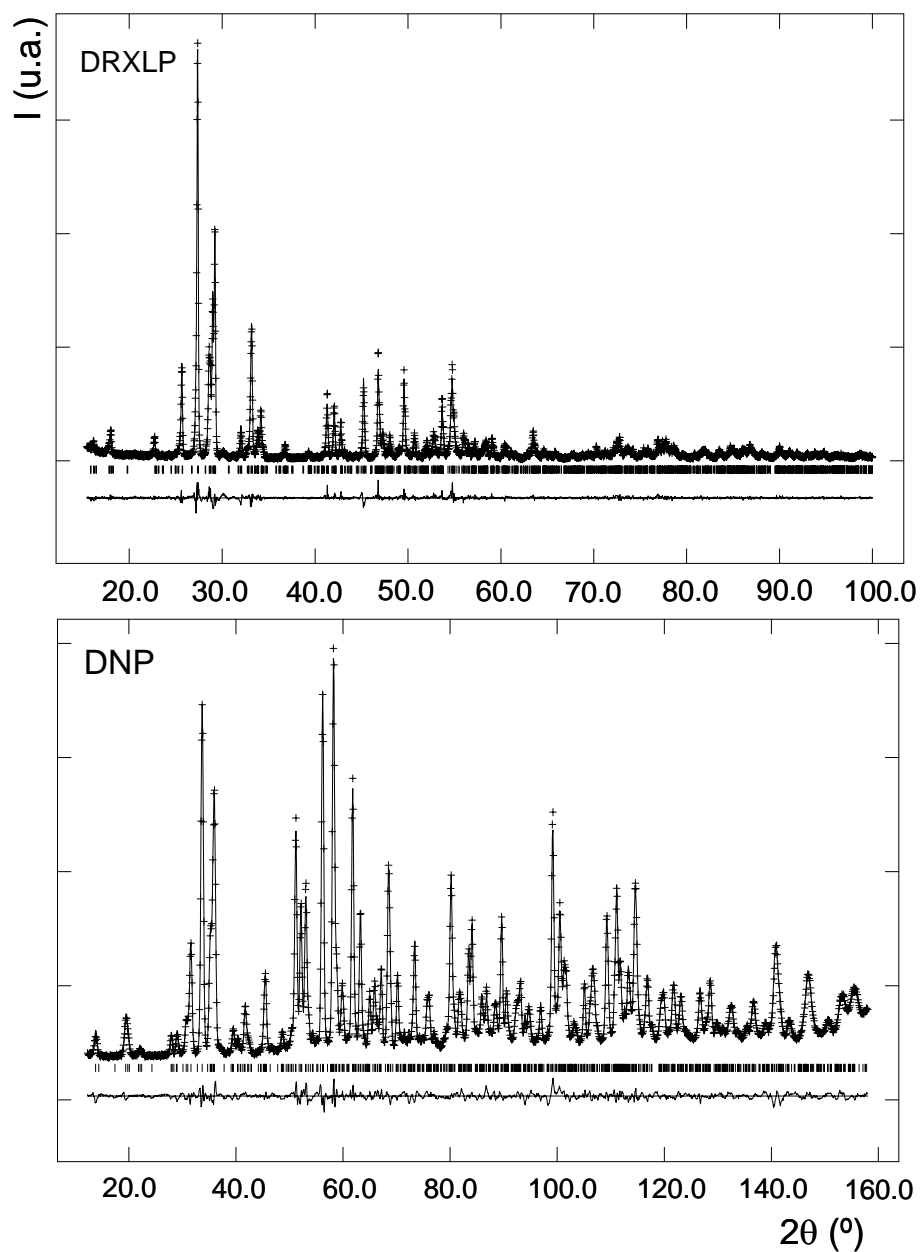


Figura 4.13. Difractogramas de rayos-X de laboratorio (DRXLP) y de neutrones (DNP) experimentales (++++), calculados (—) y curvas diferencia (abajo) de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ en el grupo espacial $P12_1/c1$ obtenidos en el refinamiento combinado. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 4.8. Parámetros de celda, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos de $La_4(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3} \square_{0.7})O_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y neutrones a temperatura ambiente en el grupo espacial $P12_1/c1$.

a (Å)	8.0097(1)			
b (Å)	11.1601(2)	R_{wp}^X/R_{wp}^N (%)	10.85/3.16	
c (Å)	11.6426(4)	R_p^X/R_p^N (%)	8.07/2.48	
β (°)	110.107(4)	R_F^X/R_F^N (%)	3.34/1.95	
V/Z (Å ³)	244.32(1)			
	x	y	z	U_{iso} (Å ²)
La(1)	0.5295(9)	0.0831(5)	0.8061(5)	0.006(1)
La(2)	0.0293(9)	0.0937(5)	0.7925(5)	0.009(1)
La(3)	0.3366(9)	0.1254(8)	0.4273(5)	0.003(2)
La(4)	0.8376(9)	0.1253(8)	0.4219(5)	0.004(2)
M(1) ^a	0.1525(9)	0.1936(7)	0.1236(8)	0.006(2)
M(2) ^a	0.6789(9)	0.1946(7)	0.1295(7)	0.009(2)
O(1)	0.7602(9)	0.2155(9)	0.7611(9)	0.013(3)
O(2)	0.2658(9)	0.2140(9)	0.7588(9)	0.025(3)
O(3)	0.2147(9)	0.0423(9)	0.1862(9)	0.021(3)
O(4)	0.0858(9)	0.2298(9)	0.9719(9)	0.022(3)
O(5) ^b	0.4334(9)	0.2451(9)	0.1142(9)	0.013(2)
O(6)	0.6349(9)	0.2339(9)	0.9706(9)	0.002(3)
O(7)	0.7072(9)	0.0398(9)	0.1678(7)	0.008(3)
O(8)	0.0736(9)	0.0027(9)	0.4019(9)	0.002(2)
O(9)	0.5738(9)	0.0051(8)	0.3909(9)	0.002(3)
O(10) ^b	0.0635(9)	0.7403(9)	0.3700(9)	0.013 (-)

Los superíndices X y N se refieren a los resultados obtenidos con los datos de DRXLP y DNP, respectivamente. ^a M= Ga/Ge. ^b Factores de ocupación O(5) y O(10): 0.69(2) y 0.59(2), respectivamente.

Tabla 4.9. Selección de las principales distancias de enlace (Å) de $La_4(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3} \square_{0.7})O_2$ obtenidas en el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y de neutrones a temperatura ambiente.

La(1)-O(1)	2.557(18)	La(2)-O(1)	2.467(15)	La(3)-O(2)	2.573(18)
La(1)-O(2)	2.470(16)	La(2)-O(2)	2.460(18)	La(3)-O(3)	2.794(12)
La(1)-O(3)	2.457(18)	La(2)-O(3)	2.553(17)	La(3)-O(4)	2.763(15)
La(1)-O(5)	2.842(15)	La(2)-O(4)	2.495(14)	La(3)-O(5)	2.504(14)
La(1)-O(6)	2.470(11)	La(2)-O(7)	2.494(14)	La(3)-O(6)	2.757(12)
La(1)-O(7)	2.442(16)	La(2)-O(8)	2.383(11)	La(3)-O(8)	2.443(13)
La(1)-O(9)	2.368(12)	La(2)-O(10)	2.568(18)	La(3)-O(9)	2.478(14)
<La(1)-O>	2.500	<La(2)-O>	2.484	La(3)-O(9)	2.464(11)
				<La(3)-O>	2.601
La(4)-O(1)	2.500(17)	M(1)-O(2)	1.839(17)		
La(4)-O(4)	2.472(15)	M(1)-O(3)	1.839(13)	M(2)-O(1)	1.758(16)
La(4)-O(6)	2.461(13)	M(1)-O(4)	1.709(16)	M(2)-O(5)	1.994(20)
La(4)-O(7)	2.938(10)	M(1)-O(5)	2.360(20)	M(2)-O(6)	1.814(14)
La(4)-O(8)	2.409(14)	M(1)-O(10)	1.833(23)	M(2)-O(7)	1.779(11)
La(4)-O(8)	2.398(11)	<M(1)-O>	1.892	M(2)-O(10)	2.123(26)
La(4)-O(9)	2.423(12)			<M(2)-O>	1.864
La(4)-O(10)	2.725(15)				
<La(4)-O>	2.531				

El cambio estructural más importante que tiene lugar en la serie Ge_x es la introducción de iones óxido extra en la posición vacante presente en la estructura, O(10). El ordenamiento de los oxígenos y las vacantes en $La_4(Ga_2O_7\Box_1)O_2$ conduce a dos distancias Ga(1) y Ga(2) diferentes de 3.50 y 4.49 Å en la dirección del eje a . La distancia corta Ga(1)---Ga(2) es la que está presente en los grupos digalatos que se forman al unirse dos grupos galatos por el O(5). La distancia larga Ga(1)---Ga(2) corresponde a la existente entre dos grupos digalatos diferentes, ver figura 4.14a. La inserción del oxígeno extra en la posición O(10) y el vaciado de la posición O(5) nivela estas distancias obteniéndose unos valores de 4.18 y 3.84 Å para la composición $Ge_{0.6}$. Con esta modificación los grupos digalatos tetraédricos se convierten en cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas infinitas a lo largo del eje a , con algunas interrupciones debido a la ocupación parcial de los oxígenos en ambas posiciones, ver figura 4.14b.

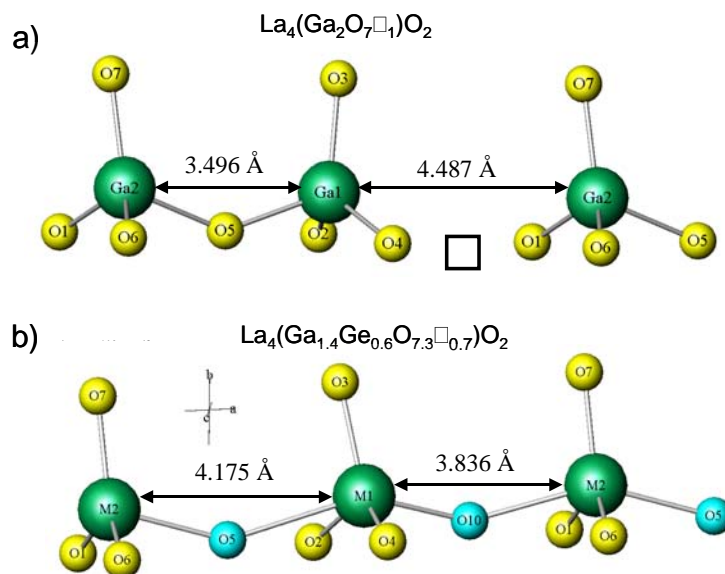


Figura 4.14. Detalle estructural de **a)** las unidades digalatos condensadas existentes en $La_4(Ga_2O_7\Box_1)O_2$ mostrando la posición de la vacante y **b)** las cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas para $La_4(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3}\Box_{0.7})O_2$ resaltando las posiciones parcialmente ocupadas de O(5) y O(10).

Joubert *et al.* (2002) apuntaron que la introducción del oxígeno extra en el sitio vacante de la estructura provocaba un cambio en la simetría de “pseudo-ortorrómbica” (grupo espacial $P2_1/n11$) a ortorrómbica (grupo espacial $Pnam$), para las composiciones con mayor contenido en Ge. Por esta razón, fue necesario comprobar si la estructura de $\text{Ge}_{0.6}$ podría describirse usando una simetría ortorrómbica similar a la presentada por los compuestos del tipo $\text{RE}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ (RE= La, Nd); o “pseudo-ortorrómbica” usando el grupo espacial $P2_1/n11$ que es un subgrupo del $Pnam$. En la tabla 4.10 se muestran los parámetros de red y los factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento combinado de datos de DRXLP y DNP en los grupos espaciales $Pnam$ ⁹ y $P2_1/n11$ ¹⁰, donde se han incluido también los resultados obtenidos usando la simetría monoclinica (grupo espacial $P12_1/c1$) para facilitar la comparación.

Tabla 4.10. Parámetros de celda y factores de acuerdo de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\text{□}_{0.7})\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y de neutrones en los grupos espaciales $P12_1/c1$, $P2_1/n11$ y $Pnam$.

Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β/α (°)	R_{wp}^X/R_{wp}^N (%)	R_F^X/R_F^N (%)
$P12_1/c1$	8.0097(1)	11.1601(2)	11.6426(4)	110.107(4)	10.85/3.16	3.34/ 1.95
$P2_1/n11$	11.1607(4)	10.9341(3)	4.0051(1)	89.997(4)	10.90/3.72	3.29/ 2.62
$Pnam$	11.1625(2)	10.9356(2)	4.0057(1)	90.000	11.01/4.33	3.55/ 3.49

Los factores de acuerdo conseguidos cuando la estructura se describe usando la simetría ortorrómbica (grupo espacial $Pnam$) son mucho mayores que los obtenidos para el refinamiento en el grupo espacial $P12_1/c1$ (principalmente los de neutrones), lo que indica que, aunque la métrica sea pseudo-ortorrómbica la simetría de la estructura permanece monoclinica para este contenido en oxígeno. Por otro lado, los factores de acuerdo cuando se utiliza el grupo espacial $P2_1/n11$ también son mayores que los correspondientes a la simetría monoclinica. Así pues, se concluye que la

⁹ Esta estructura contiene 8 átomos de oxígeno en la parte asimétrica de la celda unidad, todos ellos en posiciones especiales. Existen 16 parámetros posicionales variables, 8 factores de agitación térmica y 1 factor de ocupación variable (O(3)).

¹⁰ Esta estructura contiene 8 átomos situados en la parte asimétrica de la celdilla unidad, todos ellos en posiciones especiales. Existen 24 parámetros posicionales variables, 8 factores de agitación térmica y 1 factor de ocupación variable (O(3)).

estructura de la composición $\text{Ge}_{0.6}$ es monoclinica con dos sitios disponibles para los oxígenos entre los grupos galatos.

4.2.4. Estructura cristalina a alta temperatura.

La estructura cristalina de la composición $\text{Ge}_{0.6}$ se ha estudiado mediante un refinamiento Rietveld con datos de neutrones a 773 y 1173 K. Se utilizaron como modelos de partida los refinamientos finales obtenidos con los datos de DRXLP y DNP a temperatura ambiente a los que se les eliminó el conjunto de datos de DRXLP y se reemplazó el histograma de neutrones por el correspondiente a cada temperatura. El procedimiento seguido fue el mismo que en los casos anteriores, comenzando por el refinamiento de los parámetros globales del difractograma de neutrones¹¹ y posteriormente, de forma secuencial, la celdilla unidad, los parámetros atómicos posicionales y los térmicos (isotrópicos) hasta convergencia. En estos refinamientos se añadió una nueva restricción que asegura la estequiometría total de oxígeno (la suma de los factores de ocupación de los átomos O(5) y O(10) debe ser igual a 1.3). Es necesario mencionar que estos difractogramas contienen menos información que los registrados a temperatura ambiente ya que los experimentos se realizaron con un portamuestra de acero inoxidable¹². Los resultados más relevantes de los refinamientos se muestran en las tablas 4.11 y 4.12, donde se han incluido también los obtenidos a temperatura ambiente para facilitar la comparación. Se confirma la ausencia de una transición de fase, sólo se produce una evolución de los picos de difracción debido a la expansión térmica del material.

¹¹ Se utilizó el valor de longitud de onda obtenido en el refinamiento a temperatura ambiente.

¹² El acero inoxidable presenta las cinco reflexiones más intensas a 53.5, 62.7, 94.7, 119.0 y 128.4° (2 θ) por lo que hubo que excluir del refinamiento las zonas [49.8-55.0°], [60.7-64.2°], [93.1-95.9°], [117.8-120.3°] y [126.0-130.8°].

Tabla 4.11. Parámetros de celda, volúmenes, factores de acuerdo, posiciones atómicas, factores de agitación térmica isotrópicos y factores de ocupación de $La_4(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3})O_2$ obtenidos mediante el refinamiento Rietveld de neutrones a diferentes temperaturas en el grupo espacial $P12_1/c1$.

		RT ^a	773 K ^b	1173 K ^b			
a (Å)		8.0097(1)	8.0642(2)	8.1062(2)			
b (Å)		11.1601(2)	11.1578(3)	11.1747(3)			
c (Å)		11.6426(4)	11.6910(5)	11.7147(6)			
β (°)		110.107(4)	110.175(5)	110.261(7)			
V/Z (Å³)		244.32(1)	246.85(1)	248.88(1)			
R_{wp}^x/R_{wp}^N (%)		10.85/3.16	-/2.28	-/2.20			
R_p^x/R_p^N (%)		8.07/2.48	-/1.78	-/1.71			
R_F^x/R_F^N (%)		3.34/1.95	-/1.89	-/2.99			

		RT ^a	773 K ^b	1173 K ^b			RT ^a	773 K ^b	1173 K ^b
La(1)	x	0.5295(9)	0.527(2)	0.513(3)	O(3)	x	0.2147(9)	0.215(3)	0.206(3)
	y	0.0831(5)	0.091(1)	0.092(1)		y	0.0423(9)	0.041(1)	0.041(1)
	z	0.8061(5)	0.796(1)	0.791(1)		z	0.1862(9)	0.185(1)	0.182(1)
	U_{iso} (Å²)	0.006(1)	0.020(4)	0.030(5)		U_{iso} (Å²)	0.021(3)	0.009(4)	0.018(4)
La(2)	x	0.0293(9)	0.032(2)	0.027(2)	O(4)	x	0.0858(9)	0.097(3)	0.099(4)
	y	0.0937(5)	0.087(1)	0.082(1)		y	0.2298(9)	0.235(2)	0.240(2)
	z	0.7925(5)	0.803(1)	0.807(1)		z	0.9719(9)	0.966(2)	0.967(2)
	U_{iso} (Å²)	0.009(1)	0.011(3)	0.013(3)		U_{iso} (Å²)	0.022(3)	0.021(5)	0.042(6)
La(3)	x	0.3366(9)	0.346(2)	0.336(2)	O(5)	x	0.4334(9)	0.440(4)	0.435(5)
	y	0.1254(8)	0.128(1)	0.126(1)		y	0.2451(9)	0.222(2)	0.213(2)
	z	0.4273(5)	0.423(1)	0.428(1)		z	0.1142(9)	0.123(2)	0.126(2)
	U_{iso} (Å²)	0.003(2)	0.006(3)	0.017(3)		U_{iso} (Å²)	0.013(2)	0.034(3)	0.055(5)
La(4)	x	0.8376(9)	0.841(2)	0.827(2)	F. ocup.	0.69(2)	0.75(4)	0.81(5)	
	y	0.1253(8)	0.125(1)	0.124(1)	O(6)	x	0.6349(9)	0.613(4)	0.595(4)
	z	0.4219(5)	0.426(1)	0.422(1)		y	0.2339(9)	0.230(3)	0.227(2)
	U_{iso} (Å²)	0.004(2)	0.007(3)	0.012(4)		z	0.9706(9)	0.977(2)	0.976(2)
M(1)^c	x	0.1525(9)	0.158(2)	0.193(3)		U_{iso} (Å²)	0.002(3)	0.040(6)	0.045(7)
	y	0.1936(7)	0.190(1)	0.189(2)	O(7)	x	0.7072(9)	0.712(3)	0.699(4)
	z	0.1236(8)	0.124(1)	0.126(1)		y	0.0398(9)	0.037(2)	0.035(2)
	U_{iso} (Å²)	0.006(2)	0.016(4)	0.025(4)		z	0.1678(7)	0.157(1)	0.156(2)
M(2)^c	x	0.6789(9)	0.678(2)	0.716(2)		U_{iso} (Å²)	0.008(3)	0.044(6)	0.058(7)
	y	0.1946(7)	0.193(1)	0.191(2)	O(8)	x	0.0736(9)	0.087(3)	0.079(3)
	z	0.1295(7)	0.124(1)	0.121(1)		y	0.0027(9)	0.001(2)	0.000(2)
	U_{iso} (Å²)	0.009(2)	0.020(4)	0.032(5)		z	0.4019(9)	0.401(2)	0.396(2)
O(1)	x	0.7602(9)	0.795(2)	0.772(3)		U_{iso} (Å²)	0.002(2)	0.021(5)	0.038(7)
	y	0.2155(9)	0.223(2)	0.217(2)	O(9)	x	0.5738(9)	0.572(2)	0.563(3)
	z	0.7611(9)	0.760(2)	0.758(2)		y	0.0051(8)	0.005(1)	0.004(2)
	U_{iso} (Å²)	0.013(3)	0.030(6)	0.032(6)		z	0.3909(9)	0.395(1)	0.396(2)
O(2)	x	0.2658(9)	0.237(2)	0.226(3)		U_{iso} (Å²)	0.002(3)	-0.002(2)	0.009(4)
	y	0.2140(9)	0.210(2)	0.216(3)	O(10)	x	0.0635(9)	0.072(7)	0.077(8)
	z	0.7588(9)	0.759(1)	0.758(2)		y	0.7403(9)	0.747(3)	0.749(4)
	U_{iso} (Å²)	0.025(3)	0.016(4)	0.050(8)		z	0.3700(9)	0.386(3)	0.391(4)
				U_{iso} (Å²)		0.013(-)	0.034(-)	0.055(-)	
				F. ocup.	0.59(2)	0.55(-)	0.49(-)		

^a Refinamiento combinado de DRXLP y DNP. ^b Refinamiento de DNP. ^c M= Ga/Ge.

Tabla 4.12. Selección de las principales distancias de enlace (Å) de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ obtenidas mediante el refinamiento Rietveld de neutrones a diferentes temperaturas en el grupo espacial $\text{P12}_1/\text{c1}$.

	RT ^a	773 K ^b	1173 K ^b		RT ^a	773 K ^b	1173 K ^b
La(1)-O(1)	2.557(18)	2.77(3)	2.67(3)	La(4)-O(1)	2.500(17)	2.51(3)	2.54(3)
La(1)-O(2)	2.470(16)	2.59(2)	2.62(3)	La(4)-O(4)	2.472(15)	2.50(3)	2.58(3)
La(1)-O(3)	2.457(18)	2.49(2)	2.65(3)	La(4)-O(6)	2.461(13)	2.67(3)	2.74(3)
La(1)-O(5)	2.842(15)	2.82(2)	2.84(3)	La(4)-O(7)	2.938(10)	3.11(2)	3.09(2)
La(1)-O(6)	2.470(11)	2.52(2)	2.52(2)	La(4)-O(8)	2.409(14)	2.51(3)	2.57(3)
La(1)-O(7)	2.442(16)	2.60(3)	2.46(4)	La(4)-O(8)	2.398(11)	2.36(2)	2.43(3)
La(1)-O(9)	2.368(12)	2.36(2)	2.33(2)	La(4)-O(9)	2.423(12)	2.46(2)	2.45(2)
<La(1)-O>	2.500	2.58	2.58	La(4)-O(10)	2.725(15)	2.51(4)	2.50(4)
				<La(4)-O>	2.531	2.58	2.62
La(2)-O(1)	2.467(15)	2.36(2)	2.46(3)				
La(2)-O(2)	2.460(18)	2.33(2)	2.41(3)	M(1)-O(2)	1.839(17)	1.86(2)	1.82(3)
La(2)-O(3)	2.553(17)	2.50(2)	2.37(2)	M(1)-O(3)	1.839(13)	1.80(2)	1.77(2)
La(2)-O(4)	2.495(14)	2.44(2)	2.49(2)	M(1)-O(4)	1.709(16)	1.81(2)	1.83(2)
La(2)-O(7)	2.494(14)	2.39(3)	2.48(3)	M(1)-O(5)	2.360(20)	2.30(3)	1.98(4)
La(2)-O(8)	2.383(11)	2.44(2)	2.42(2)	M(1)-O(10)	1.833(23)	1.94(5)	2.23(7)
La(2)-O(10)	2.568(18)	2.77(3)	2.88(4)	<M(1)-O>	1.892	1.92	1.89
<La(2)-O>	2.484	2.44	2.47				
La(3)-O(2)	2.573(18)	2.57(2)	2.58(3)	M(2)-O(1)	1.758(16)	1.80(2)	1.82(3)
La(3)-O(3)	2.794(12)	2.79(2)	2.86(2)	M(2)-O(5)	1.994(20)	1.94(3)	2.30(4)
La(3)-O(4)	2.763(15)	2.71(2)	2.60(3)	M(2)-O(6)	1.814(14)	1.67(3)	1.69(3)
La(3)-O(5)	2.504(14)	2.76(3)	2.82(3)	M(2)-O(7)	1.779(11)	1.79(2)	1.81(3)
La(3)-O(6)	2.757(12)	2.57(3)	2.57(3)	M(2)-O(10)	2.123(26)	2.14(5)	1.85(7)
La(3)-O(8)	2.443(13)	2.46(3)	2.43(3)	<M(2)-O>	1.864	1.84	1.88
La(3)-O(9)	2.478(14)	2.39(2)	2.42(3)				
La(3)-O(9)	2.464(11)	2.49(2)	2.42(3)				
<La(3)-O>	2.601	2.59	2.58				

^a Refinamiento combinado de DRXLP y DNP. ^b Refinamiento de DNP.

El coeficiente de expansión volumétrica obtenido a partir de los datos de difracción de neutrones a alta temperatura para la composición $\text{Ge}_{0.6}$ fue $\alpha_v = 21.3(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [α_v se define como m/n , siendo m y n los factores de ajuste de la recta del volumen frente a temperatura, $V(T) = n + mT(K)$]. Bajo la aproximación de una expansión térmica isotrópica en las tres direcciones del espacio, el coeficiente de expansión lineal, β_{calc} , es igual a $\alpha_v/3 = 7.1(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Los factores de ocupación refinados de los oxígenos que forman las

cadenas de bipirámides trigonales, O(5)/O(10), convergieron a: 0.75(4)/0.55 a 773 K y 0.81(5)/0.49 a 1173 K. Si estos valores se comparan con los obtenidos a temperatura ambiente, se observa que no varían significativamente con la temperatura, siendo equivalentes dentro de dos veces la desviación estándar. En la tabla 4.12 se observa que las distancias de enlace se incrementan con la temperatura, de acuerdo a lo esperado.

4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, MET.

4.3.1. Difracción de electrones.

Es importante resaltar que la descripción estructural obtenida mediante técnicas difractométricas es un promedio de la estructura ya que el ordenamiento de los oxígenos a lo largo del eje *a* es muy complejo; esta complejidad, probablemente, implica la presencia de modulaciones en la distribución del oxígeno a lo largo de las cadenas de $\text{Ga}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$. El concepto de estructura modulada consiste en una perturbación periódica de la estructura básica del cristal, dando lugar a una nueva estructura. Esta modulación puede ser conmensurable o inconmensurable con la estructura básica, dependiendo de que el periodo de la modulación sea un múltiplo entero o irracional de ésta (Cowel, 1979; Pérez-Mato, 1991). La presencia de estas modulaciones da lugar, en difracción de electrones, a la aparición de reflexiones satélites (reflexiones de intensidad muy débil) adicionales a las reflexiones de Bragg características de la estructura básica.

Las composiciones La_4 , $\text{Ge}_{0.4}$ y $\text{Ge}_{0.6}$ se estudiaron mediante difracción de electrones con objeto de completar el estudio estructural y de intentar localizar reflexiones satélites (*h0l*) que indiquen la presencia de una modulación en la estructura. Todos los intentos realizados para obtener los patrones de difracción de electrones en los principales ejes de zona donde están presentes las reflexiones satélites fueron infructuosos. En la figura 4.15

se muestran, a modo de ejemplo, algunos patrones de difracción de las composiciones La_4 y $\text{Ge}_{0.4}$ en los ejes de zona principales. Estos patrones se indexaron usando el grupo espacial monoclinico $P12_1/c1$ y los parámetros de red obtenidos estaban en buen acuerdo con los determinados por las técnicas de DRXLP y DNP.

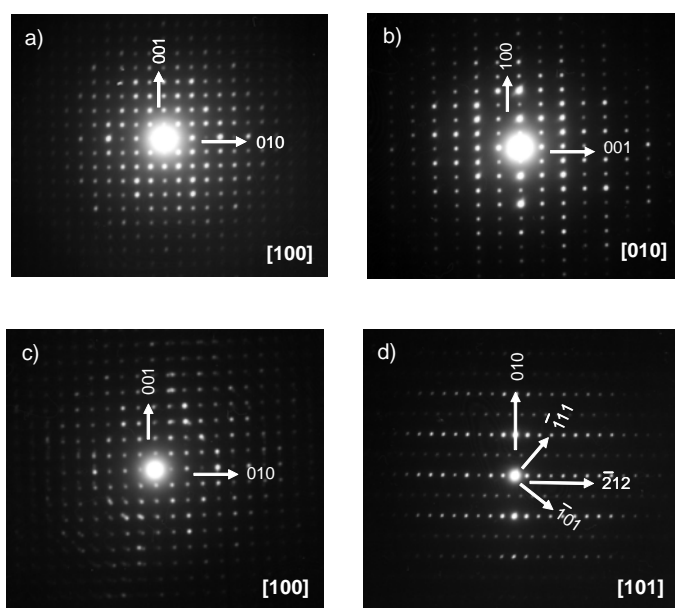


Figura 4.15. Patrones de difracción indexados para **a) y b)** la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ en los ejes de zona principales $[100]$ y $[010]$; **c) y d)** la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\Box_{0.8})\text{O}_2$ en los ejes de zona $[100]$ y $[101]$.

4.4. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.

4.4.1. Coeficiente de expansión térmica.

La expansión térmica de la composición $\text{Ge}_{0.6}$ se estudió mediante análisis termomecánico a velocidad de calentamiento constante de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 1273 K sobre una probeta previamente sinterizada. En la figura 4.16 se representa la curva dilatométrica en función de la temperatura. Si suponemos que la respuesta del material es lineal en el rango de temperatura estudiado se obtiene un valor del coeficiente de dilatación térmica de $5.7\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Si

comparamos este valor con el obtenido a partir de los datos de DNP ($7.1(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) se observa que los coeficientes son similares o al menos del mismo orden, la diferencia entre los mismos se debe a varios factores: a la porosidad residual de la probeta (17%), a los errores experimentales de las respectivas técnicas y, por último, a que el coeficiente lineal que se infiere de la DNP es una aproximación suponiendo una dilatación isotrópica.

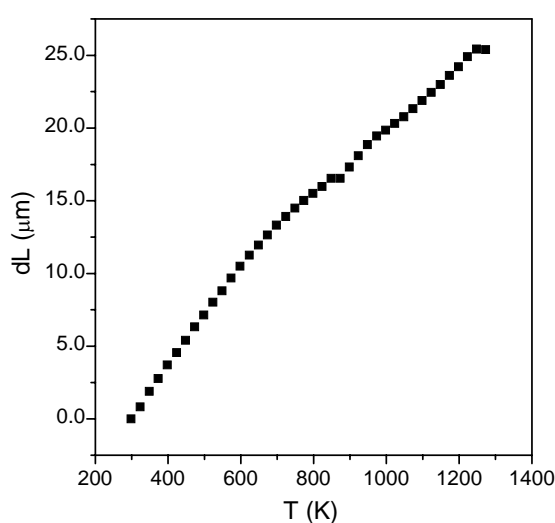


Figura 4.16. Curva dilatométrica de la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\text{□}_{0.7})\text{O}_2$ obtenida a velocidad de calentamiento constante de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ en función de la temperatura.

4.4.2. Sinterización y microestructura cerámica de los materiales.

Los materiales en crudo se compactaron en pastillas de 10 mm de diámetro y ~ 1 mm de espesor por prensado uniaxial a 125 MPa durante aproximadamente 5 minutos. A continuación las pastillas se sinterizaron a 1673 K durante 4 h con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. En estas condiciones las compactaciones obtenidas estaban próximas al 80% respecto a la densidad teórica¹³. Para obtener pastillas más densas las

¹³ El grado de compactación se obtuvo teniendo en cuenta la densidad experimental (ρ_{exp}) y la cristalográfica (ρ_{cri}): $\%C = (\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{cri}}) \times 100$. Las densidades experimentales se calcularon a partir de la masa y la geometría de la pastilla.

muestras se molieron en un molino vibratorio a una frecuencia de 20 Hz durante 20 minutos para reducir la distribución y el tamaño medio de partícula de los materiales. En la figura 4.17 se muestra las granulometrías de la composición $\text{Ge}_{0.6}$ antes y después del proceso de molienda como ejemplo representativo de la serie.

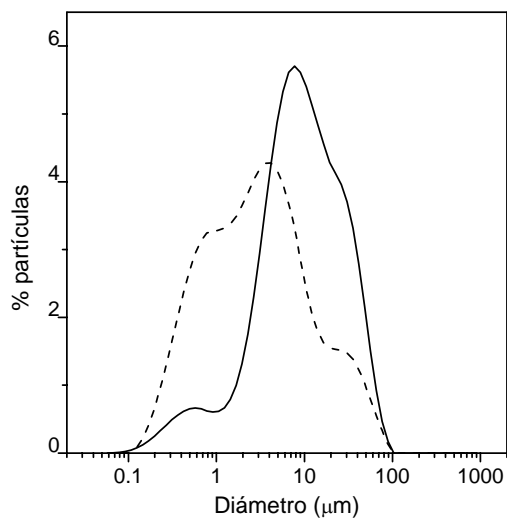


Figura 4.17. Curvas granulométricas realizadas antes (—) y después (-----) del proceso de molienda de la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3-0.7})\text{O}_2$.

Después del tratamiento el parámetro d_{50}^{14} disminuyó de 7.8 a 3.5 y 2.3 μm para las series Si_x y Ge_x , respectivamente. La temperatura óptima de sinterización se determinó a partir del mínimo de la curva dilatométrica registrada a una velocidad de calentamiento constante (ver figura 4.18). La temperatura de máxima contracción se encontró aproximadamente a 1800 K. De acuerdo a estos resultados las pastillas se sinterizaron a una temperatura de 1800 K durante 2h a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ obteniéndose una compactación entre el 95 y 99%. Las pastillas se pesaron antes y después de la etapa de sinterización no encontrándose una diferencia

¹⁴ El parámetro d_{50} se define como el tamaño medio que poseen el 50% del total de las partículas.

significativa entre los valores obtenidos, por lo que la pérdida de masa asociada a la volatilización del Ge se consideró despreciable.

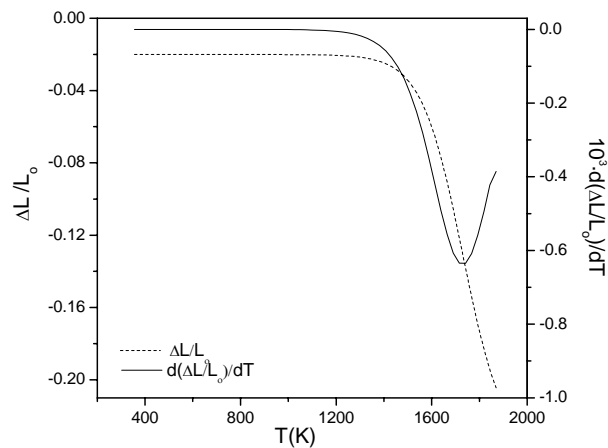


Figura 4.18. Curvas de sinterización (-----) y velocidad de densificación (—) registradas a una velocidad de calentamiento constante de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ de la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\text{□}_{0.7})\text{O}_2$ en función de la temperatura.

En la figura 4.19 se muestra dos imágenes de MEB de una pastilla del 96% de compactación para la composición $\text{Ge}_{0.6}$. Como se observa, la microestructura está definida por granos muy unidos entre sí con un tamaño medio de $5 \mu\text{m}$ y muy baja porosidad. Las microinclusiones que se observan en ambas imágenes son posiblemente debidas a restos del material que no se eliminó durante la etapa del pulido y limpieza de la pastilla. En ninguna de las composiciones estudiadas se ha detectado formación de fase líquida o segregaciones de fases en el límite de grano y tampoco se observa ningún indicio de contaminación debido a la etapa de molienda.

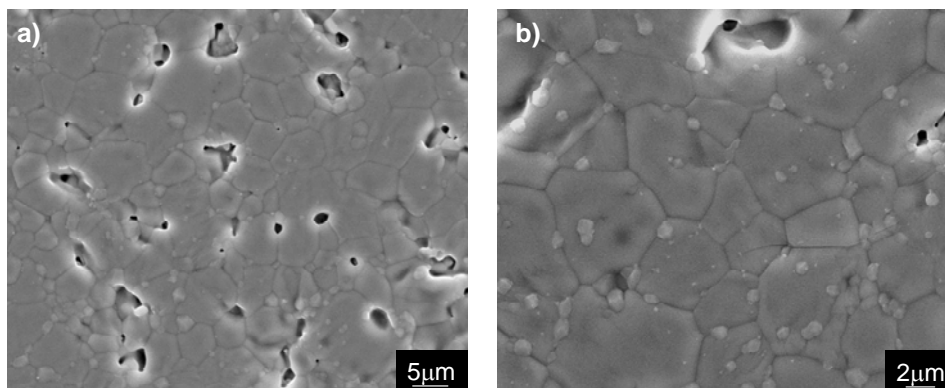


Figura 4.19. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una pastilla de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3\pm 0.7})\text{O}_2$ con una compactación del 96% a diferentes aumentos **a)** 1500 aumentos y **b)** 3000 aumentos.

4.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

4.5.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21$ atm.

En los gráficos de la figura 4.20 se representan los datos de impedancias al aire en diferentes formatos para la composición $\text{Ge}_{0.6}$, como ejemplo representativo de la serie.

En la figura 4.20a se muestran los gráficos de Nyquist para dos compactaciones diferentes (80% y 99%) a una temperatura de 673 K. En ambos casos se observa un semicírculo prácticamente sin deformar, con una capacidad asociada a los máximos de $8.2 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ (4.72 kHz) para 80%- $\text{Ge}_{0.6}$ y $6.9 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ (9.22 kHz) para 99%- $\text{Ge}_{0.6}$. Se hace patente una diferencia significativa en la resistividad de ambos materiales, siendo la resistencia total de la muestra 80%- $\text{Ge}_{0.6}$ casi el doble que la de 99%- $\text{Ge}_{0.6}$. Esta diferencia se debe a la presencia de distintas contribuciones en la respuesta eléctrica de la pastilla.

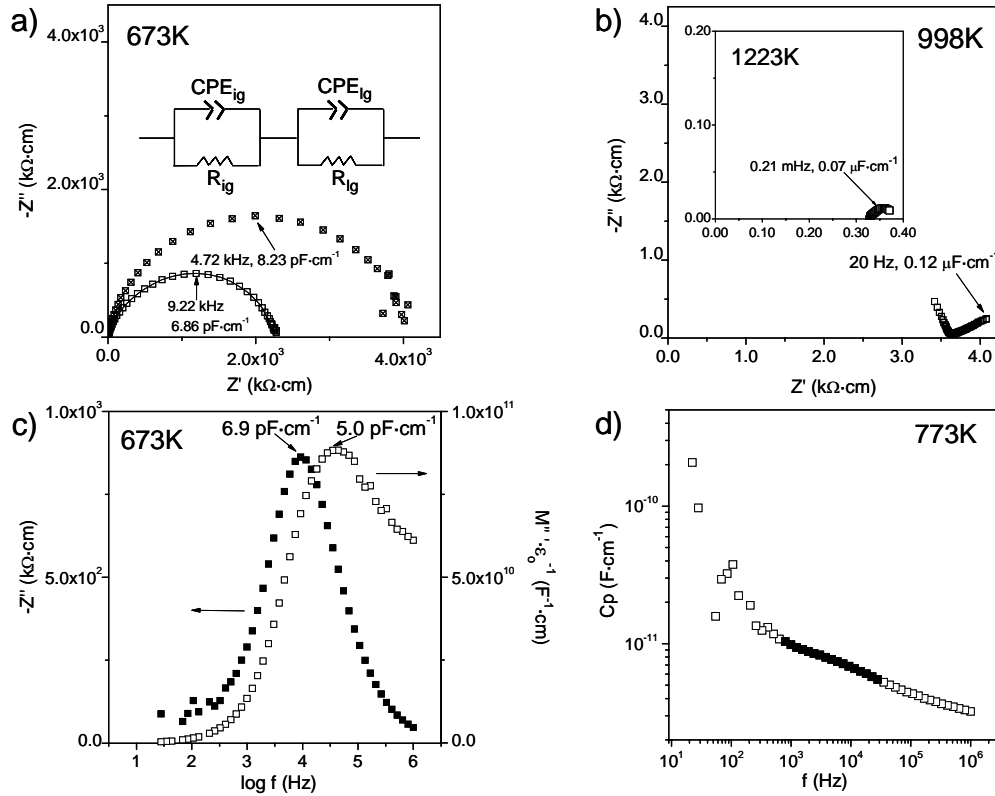


Figura 4.20. Gráficos de impedancias en diferentes formatos para $La_4(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3}\square_{0.7})O_2$.
a) Diagrama de Nyquist a 673 K para dos compactaciones: 80% (\boxtimes) y 99% (\square). En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan. La línea continua es el ajuste al modelo circuital indicado que ha sido realizado con el programa Zview.
b) Diagrama de Nyquist a 998 K para 99%- $Ge_{0.6}$. En el gráfico interior se muestra el espectro de impedancias a 1223 K.
c) Parte imaginaria de la impedancia y del módulo eléctrico frente al logaritmo de la frecuencia a 673 K para 99%- $Ge_{0.6}$. Se indican los valores de capacidad asociados a los máximos de cada curva.
d) Variación de la parte real de la capacidad con la frecuencia en escala doble logarítmica a 773 K. Los puntos destacados muestran la relajación debida a la frontera de grano.

En la figura 4.20b se muestran los gráficos de Nyquist a dos temperaturas de 99%- $Ge_{0.6}$. A 998 K aparece, a baja frecuencia, la contribución correspondiente a la respuesta del electrodo como una línea recta de aproximadamente 30° de inclinación respecto al eje Z' con un valor de capacidad de 0.12 $\mu F\cdot cm^{-1}$ a 20 Hz. A mayores temperaturas, 1223 K, la contribución debida al electrodo colapsa en un nuevo arco de capacidad

asociada al máximo de $0.07 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 0.21 mHz . El origen de este proceso es la difusión del ion óxido a través del electrolito y el colapso de los mismos a su llegada al electrodo. En el caso de muestras con conductividad mixta iónica-electrónica donde la conductividad electrónica es predominante, la respuesta de los electrodos no se observa como consecuencia de la menor contribución de los procesos de difusión de los iones óxidos. Por lo tanto, este gráfico podría ser indicativo de que la componente predominante en el proceso de conducción total es de tipo iónico. No obstante, es necesario confirmarlo por otras técnicas específicas, como las medidas de conductividad a presiones parciales de oxígeno variables o de la fuerza electromotriz (método de Gorelov).

Para analizar la microestructura eléctrica del material en la figura 4.20c se han representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, $-Z''$, y la parte imaginaria del módulo complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia. Como se observa, los máximos de ambas curvas están próximos entre sí, aproximadamente un orden de magnitud en frecuencia, lo que implica que el pico de $-Z''$ está asociado con el mismo elemento RC responsable del pico de M'' . Sin embargo, las capacidades asociadas a los máximos ($6.9 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ para Z'' y $5.0 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ para M'') son algo mayores que las que corresponderían a una respuesta eléctrica propia del interior del grano ($\approx 3 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$), además, el pico de M'' muestra un hombro a más alta frecuencia que corresponde a una contribución de un elemento de mayor conductividad. Este pico no está bien definido a baja temperatura debido a la dispersión de los datos por la baja conductividad del material. Para caracterizar mejor el tipo de frontera de grano existente, en la figura 4.20d se ha representado la parte real de la capacidad compleja en función de la frecuencia en doble escala logarítmica a la misma temperatura. A baja frecuencia aparece un rápido incremento en el valor de la capacidad correspondiente al bloqueo de los iones óxido en los electrodos. Sin embargo, a frecuencias intermedias la curva muestra un claro

fenómeno de relajación desde $\sim 6 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ a valores menores, siempre en el rango de los pF (puntos sombreados), conforme aumenta la frecuencia. Esta relajación se atribuye a la respuesta de un límite de grano con gran espesor o resistencia de constricción en determinadas zonas del material, de tal manera, que los iones óxidos ven disminuida su movilidad al pasar de un grano a otro. Esta contribución domina el espectro de Nyquist y representa la mayor parte de la resistencia total de la pastilla.

Los valores de la conductividad total (σ_T) se han obtenido gráficamente de los diagramas de Nyquist, mediante el punto de corte a baja frecuencia del arco y/o el de la recta-arco del electrodo con el eje Z'. Los valores de la conductividad intrínseca se han obtenido mediante el ajuste de los datos a un circuito equivalente utilizando la descripción circuital constituida por la asociación en serie de dos circuitos en paralelo (R_{ig} -CPE $_{ig}$)(R_{lg} -CPE $_{lg}$), ver figura 4.20a, correspondientes al interior de grano o "bulk" y al límite de grano o "grain-boundary", siendo R la resistencia y CPE el elemento de fase constante que está relacionado con la frecuencia angular de relajación, w_i , y con la capacidad, C_i , según la expresión:

$$w_i = (R_i C_i)^{-1} = (R_i \text{CPE}_i)^{(1-n_i)/n_i} \quad [4.1]$$

El rango de temperaturas en el que se ha efectuado el ajuste es 600-800 K. A modo de ejemplo, en la figura 4.20a se representa con línea continua el ajuste experimental a 673 K. Los valores de la conductividad total e intrínseca se representan en la figura 4.21 en un gráfico tipo Arrhenius y en la tabla 4.13 se muestra la compactación de las pastillas (C), las conductividades totales a 973 K y las energías de activación (E_a).

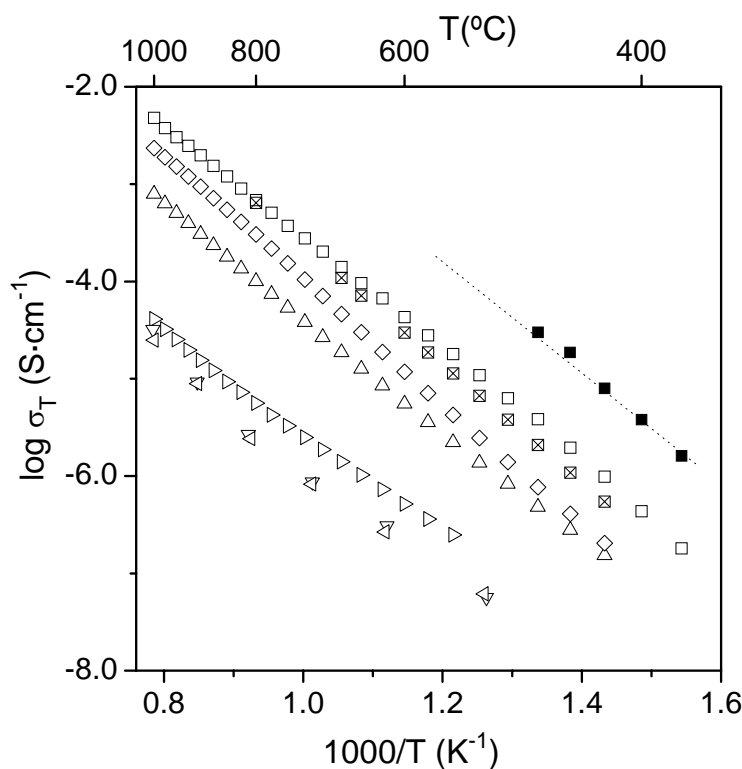


Figura 4.21. Gráfico tipo Arrhenius del logaritmo de la conductividad total frente a $1000/T$ para las composiciones $\text{Sm}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ (\triangleleft), $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ (∇), $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ (\triangleright), $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{7.1}\Box_{0.9})\text{O}_2$ (\triangle), $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\Box_{0.8})\text{O}_2$ (\diamond), $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\Box_{0.7})\text{O}_2$ (\boxtimes), 99%- $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\Box_{0.7})\text{O}_2$ (\square) y de la conductividad intrínseca de 99%- $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\Box_{0.7})\text{O}_2$ (\blacksquare). La línea discontinua es una guía visual.

Tabla 4.13. Compactación (C), conductividad total (σ_T) a 973 K y energías de activación (E_a) para las composiciones $\text{Sm}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$, $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$, $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ y la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\Box_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4$ y 0.6).

Composición	C (%)	σ_T (973 K) ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
$\text{Sm}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$	49	$8.8\cdot 10^{-7}$	1.08(6)
$\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$	68	$9.5\cdot 10^{-7}$	1.10(7)
$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$	66	$1.9\cdot 10^{-6}$	1.01(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{7.1}\Box_{0.9})\text{O}_2$	78	$2.7\cdot 10^{-5}$	1.15(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\Box_{0.8})\text{O}_2$	79	$7.1\cdot 10^{-5}$	1.26(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\Box_{0.7})\text{O}_2$	80	$1.6\cdot 10^{-4}$	1.21(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\Box_{0.7})\text{O}_2$ 99%	99	$2.0\cdot 10^{-4}$	1.13(1)

Las conductividades totales a 973 K de la serie RE_4 aumentan en el orden Sm_4 , Nd_4 y La_4 , al igual que lo hace el volumen de la celdilla unidad (ver tabla 4.1). En la serie Ge_x la conductividad total aumenta conforme lo hace x , demostrando como el dopaje con Ge produce un aumento de dos órdenes de magnitud con respecto al material sin dopar. Aunque el valor máximo de la conductividad se alcanza para 99%- $\text{Ge}_{0.6}$ en la figura 4.21 también se ha representado la muestra 80%- $\text{Ge}_{0.6}$ para poderla comparar con el resto de composiciones de la serie que tienen similares compactaciones. La diferencia entre las conductividades totales de las muestras 80%- $\text{Ge}_{0.6}$ y 99%- $\text{Ge}_{0.6}$ es prácticamente inexistente a alta temperatura, mientras que llega a ser más importante a baja temperatura. Éste es el comportamiento esperado, ya que, en general, la contribución del límite de grano es menor a alta temperatura, jugando un papel más importante a temperaturas intermedias y bajas. La conductividad del interior del grano a 750 K es de $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Teniendo en cuenta que la conductividad total medida es de $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, la conductividad intrínseca del material es casi un orden de magnitud superior, demostrando que la contribución del límite de grano es predominante en estos materiales. Las energías de activación obtenidas oscilan entre 1.01 y 1.26 eV para La_4 y $\text{Ge}_{0.4}$, respectivamente. Esta pequeña variación a lo largo de la serie sugiere que el mecanismo de conducción del ion óxido no cambia a lo largo de la misma. Joubert *et al.* (2002) y Chesnaud *et al.* (2004) obtuvieron valores similares de la E_a para las series $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$.

En la figura 4.22 se muestra la variación de la conductividad total en aire en función del contenido en Ge a 973 K. Los valores aumentan significativamente hasta alcanzar un máximo para la composición $\text{Ge}_{0.6}$. Estos resultados indican que la mayor conductividad se consigue cuando el contenido de oxígeno extra es mayor.

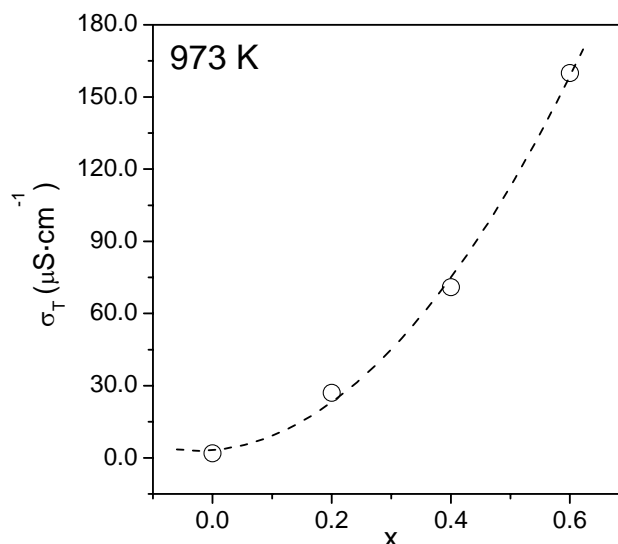


Figura 4.22. Representación de la conductividad total de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.2, 0.4$ y 0.6) en función de la composición a 973 K. La línea discontinua es una guía visual.

4.5.2. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(\text{O}_2) \leq 0.21$ atm.

En la figura 4.23 se representa la conductividad total frente a la presión parcial de oxígeno a 1173 K para la composición 99%- $\text{Ge}_{0.6}$ en el rango de presiones de oxígeno desde 10^{-17} hasta 0.21 atm, como ejemplo representativo de la serie Ge_x . La conductividad total es prácticamente independiente de la presión parcial de oxígeno en el rango de presiones medido, lo que sugiere que, estos materiales presentan principalmente conductividad iónica, siendo prácticamente despreciable la contribución electrónica a la conductividad total del material. No obstante, esta técnica no permite determinar una contribución electrónica minoritaria siendo necesario el uso de otros métodos como la medida de la fuerza electromotriz (método de Gorelov) para determinar los números de transporte iónicos.

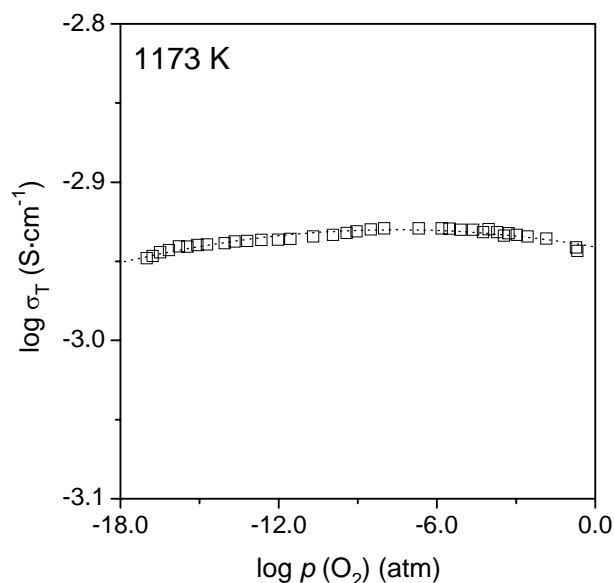


Figura 4.23. Conductividad total a 1173 K en función de la presión parcial de oxígeno para la muestra 99%- $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\text{O}_{0.7})\text{O}_2$. La línea discontinua es una guía visual.

4.5.3. Determinación del número de transporte.

El número de transporte iónico de la composición 99%- $\text{Ge}_{0.6}$ se determinó en función de la temperatura en gradientes de O_2 /aire y 5% H_2 -Ar/aire mediante el método de Gorelov. En la figura 4.24 se representa el número de transporte iónico, t_o , en función de la temperatura para los dos gradientes de presiones. El valor de t_o es superior a 0.996 a 1023 K y decrece ligeramente con el aumento de la temperatura en ambas condiciones, lo que sugiere una contribución muy pequeña de conductividad electrónica a la conductividad total. No obstante, la variación de t_o es muy pequeña en el rango de presiones estudiado ~ 0.001 entre 1023 y 1173 K en el gradiente de 5% H_2 -Ar/aire. En el gráfico interior de la figura 4.24 se representa la dependencia con la temperatura de la resistencia iónica (R_o), de polarización (R_η) y electrónica (R_e). Como puede observarse, la resistencia de polarización es más pequeña, en al menos dos órdenes de magnitud, que la resistencia

electrónica en el rango de temperaturas estudiado, lo que indica que la polarización de los electrodos no influye significativamente en estos materiales y que el número de transporte iónico podría haberse medido por el método de fem clásico sin que la medida estuviera sujeta a errores experimentales importantes.

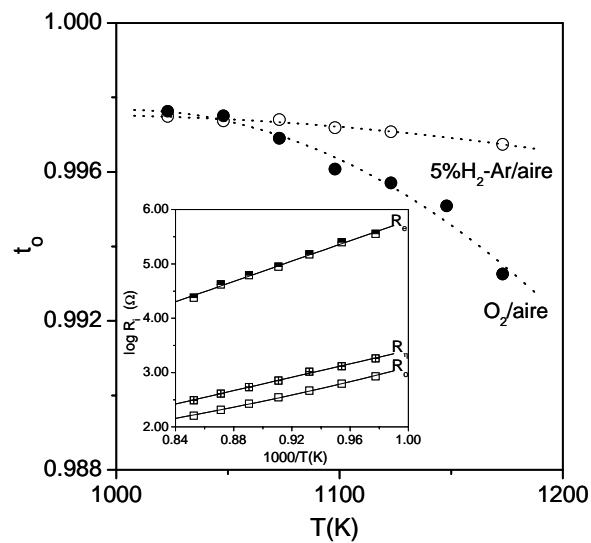


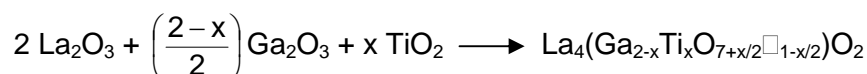
Figura 4.24. Dependencia del número de transporte iónico, t_o , con la temperatura en condiciones oxidantes ($O_2/aire$) y reductoras ($5\%H_2-Ar/aire$) para la composición 99%- $La_4(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3}\square_{0.7})O_2$. Las líneas discontinuas son guías visuales. El gráfico interior muestra la variación con la temperatura de la resistencia iónica (R_o), de polarización (R_η) y electrónica (R_e).

5. OXOGALATOS-TITANATOS DE LANTANO.

Este capítulo¹ se basa en el estudio de la síntesis, caracterización estructural incluyendo difracción de rayos-X de laboratorio de polvo y de neutrones, caracterización eléctrica por espectroscopía de impedancias, difracción de electrones y microscopía electrónica de barrido de la serie de composición nominal y contenido en oxígeno variable $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$. Este profundo estudio permitirá evaluar la influencia de la sustitución $\text{Ga}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ en las propiedades estructurales y eléctricas de la oxocupidina $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$.

5.1. SÍNTESIS.

La serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7$ y 2.0) se preparó por el método cerámico a partir de cantidades estequiométricas de La_2O_3 ² (Alfa, 99.999%), Ga_2O_3 (Alfa, 99.999%) y TiO_2 activado³ que se mezclaron, molturaron y calcinaron progresivamente hasta una temperatura de 1673 K, según la siguiente ecuación general:



Las mezclas iniciales se molturaron en mortero de ágata durante 10 minutos y se precalcinaron a 1473 K durante 12 h en crisoles de Pt con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez frías, se molturaron de nuevo en un mortero de ágata hasta obtener un polvo suelto y se

¹ Los resultados más relevantes de este capítulo se ha publicado como "Structural and Electrical Investigation of Oxide Ion and Proton Conducting Titanium Cuspindines", Chemistry of Materials 2005, 17, 5989-5998. (ver publicaciones)

² El óxido de lantano se descarbonató por calcinación a 1273 K durante 2 h a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez extraído el crisol del horno, el enfriamiento se realizó en un desecador con P_2O_5 y KOH.

³ El óxido de titanio comercial es mucho más inerte que los preparados en el laboratorio a baja temperatura. En el Anexo II se describe detalladamente el método de obtención del TiO_2 activado y su caracterización.

homogenizaron durante 3 h en un molino planetario⁴, se prensaron⁵ y se sometieron a un segundo tratamiento térmico a 1673 K durante 48 h en crisoles tipo ZGS (Pt-10%Rh). De ahora en adelante se denominará a cada una de las composiciones nominales como Ti_x para la serie $La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ ($x= 0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7$ y 2.0).

5.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

5.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.

En la figura 5.1 se representan los difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de los compuestos con estequiometría nominal $La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ ($x= 0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7$ y 2.0).

Todas las composiciones de la serie se obtuvieron como materiales cristalinos y monofásicos, consiguiéndose una disolución sólida completa con estructura tipo cuspidina en las condiciones sintéticas empleadas.

⁴ A 100 r.p.m y divididos en 9 períodos de 20 min, separados por pausa de 3 min y alternando el sentido de giro en cada etapa.

⁵ Mediante un prensado uniaxial a 100 MPa durante un minuto en un troquel de 16 mm de diámetro.

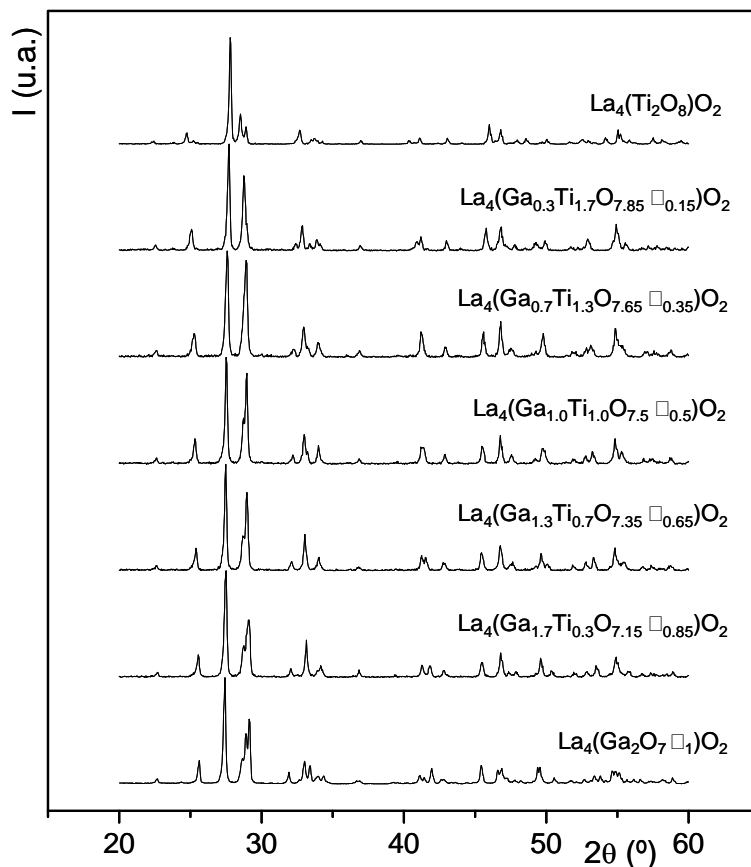


Figura 5.1. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ para las composiciones $x = 0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7$ y 2.0 .

5.2.1.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.

Las estructuras cristalinas de todas las composiciones preparadas se han refinado por el método de Rietveld utilizando datos de difracción de rayos-X de laboratorio⁶. Se comenzó por el estudio de la composición $\text{Ti}_{0.3}$ usando como modelo de partida para el refinamiento la estructura obtenida para el $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ (sección 4.3.2) mediante un refinamiento combinado de datos de difracción de rayos-X de laboratorio de polvo y de neutrones. Lógicamente fue necesario introducir un átomo de Ti y cambiar los factores de

⁶ Todos los difractogramas se registraron usando radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ e idénticas condiciones experimentales: rendijas 2, 2, y 0.2 mm, de 15 a 110° (2θ), tamaño de paso 0.03° y 16 s de tiempo de conteo por paso.

ocupación de los átomos de Ga, Ti y O a sus correspondientes valores nominales. En el proceso del refinamiento, primero se ajustaron los parámetros globales: factor de escala, fondo, celdilla unidad, desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos. Este mismo procedimiento se aplicó al resto de composiciones de la serie partiendo de la estructura del miembro de la serie inmediatamente anterior. En el caso de la composición $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ se utilizó el modelo estructural descrito en la bibliografía usando una simetría ortorrómbica (grupo espacial *Pnam*) (Guillen, 1966). Por último, se refinaron los parámetros atómicos posicionales y los factores de agitación térmica isotrópicos hasta convergencia.

Los análisis realizados por el método de Rietveld confirmaron que las composiciones preparadas de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ se obtienen como fases puras con estructura tipo cuspidina, demostrando que la disolución sólida es completa en todo el rango composicional. En la figura 5.2 se representa una región seleccionada del difractograma de la composición $\text{Ti}_{0.7}$ donde se demuestra que no existe segregación de fases; y en la tabla 5.1 se muestran los parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

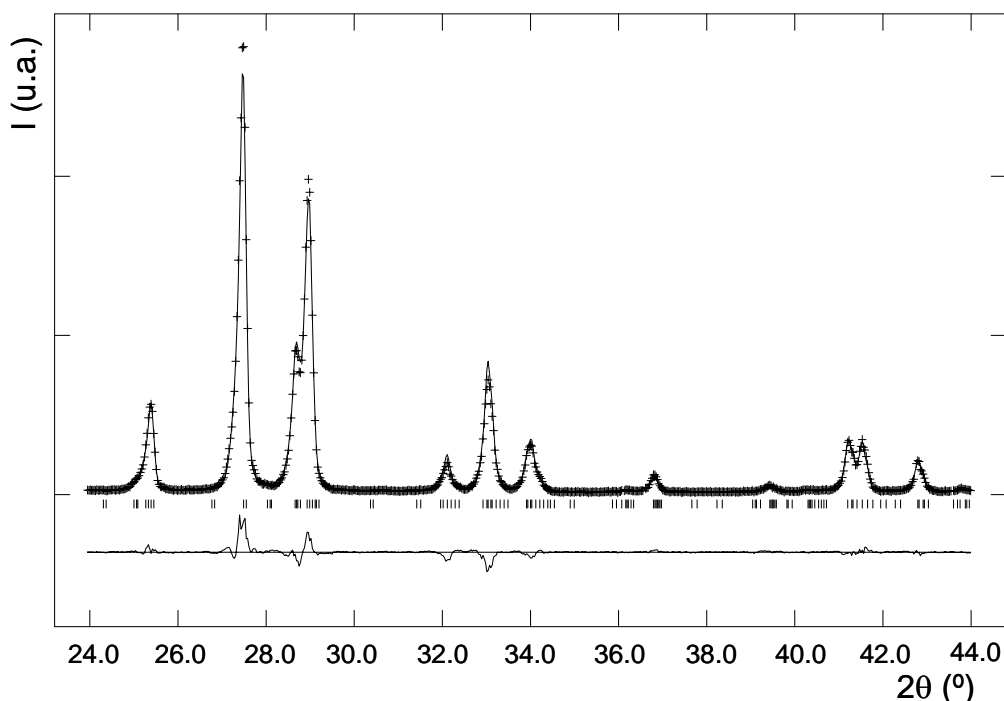


Figura 5.2. Región seleccionada de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abajo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{7.35}\square_{0.65})\text{O}_2$ en el grupo espacial $P12_1/c1$. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 5.1. Parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad de $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7$ y 2.0) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X.

	grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β / α (°)	V/Z (Å ³)
$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	$P12_1/c1$	7.9768(1)	11.2036(2)	11.6257(2)	109.460(1)	244.90(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{7.15}\square_{0.85})\text{O}_2$	$P12_1/c1$	7.9804(2)	11.1660(2)	11.7101(5)	109.916(6)	245.27(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{7.35}\square_{0.65})\text{O}_2$	$P12_1/c1$	7.9748(2)	11.1369(4)	11.7683(9)	109.81(1)	245.83(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$	$P12_1/c1$	7.9604(1)	11.0978(2)	11.8287(5)	109.644(6)	246.04(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_{7.65}\square_{0.35})\text{O}_2$	$P2_1/n11$	11.1056(3)	11.1571(3)	3.9814(1)	89.99(1)	246.66(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_{7.85}\square_{0.15})\text{O}_2$	$P2_1/n11$	11.0621(3)	11.2657(3)	3.9668(1)	89.99(1)	247.17(1)
$\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$	$Pnam$	11.0093(2)	11.4057(2)	3.9431(1)	90.00	247.56(1)

El volumen de la celdilla unidad aumenta ligeramente con el contenido en Ti, a pesar de que esta tendencia no está de acuerdo con la variación del radio iónico de Shannon (1976) de los cationes en coordinación tetraédrica ($r(\text{Ga}^{3+}) = 0.47 \text{ \AA}$ y $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.42 \text{ \AA}$). Este ligero aumento se debe a que para

mantener la electroneutralidad de la estructura tiene lugar una concomitante introducción de oxígeno extra en una posición vacía que expande la red a lo largo de los ejes b y c , en el grupo espacial $P12_1/c1$.

La estructura cambia a lo largo de la serie a medida que se van llenando las vacantes de oxígeno. El cambio estructural se produce de simetría monoclinica (grupo espacial $P12_1/c1$) con un volumen de celda unidad de 980.1 \AA^3 ($Z= 4$) para $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ a ortorrómbica (grupo espacial $Pnam$) con un volumen de celda unidad de 495.2 \AA^3 ($Z= 2$) para $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ pasando por una simetría intermedia “pseudo-ortorrómbica” (grupo espacial $P2_1/n11$) con $\alpha \sim 90^\circ$ para las composiciones $\text{Ti}_{1.3}$ y $\text{Ti}_{1.7}$ (aunque serían necesarios datos de DNP de estas muestras para confirmar este punto). Las relaciones estructurales entre estas tres simetrías han sido recientemente mostradas por Chesnaud *et al.* (2004) y son:

-Las relaciones estructurales entre la simetría monoclinica (grupo espacial $P12_1/c1$) y “pseudo-ortorrómbica” (grupo espacial $P2_1/n11$) son: $a_m' \approx a_m/2$, $b_m' \approx b_m$ y $c_m' \approx c_m \text{sen} \beta \sqrt{1 - (\text{tg} \beta')^{-2}} [(\text{tg} \beta')^{-1} \approx (\text{tg} \beta)^{-1} + a_m/2c_m \text{sen} \beta]$ siendo a_m , b_m , c_m , β y a_m' , b_m' , c_m' , β' los parámetros de red de las estructuras con simetría monoclinica ($P12_1/c1$) y “pseudo-ortorrómbica” ($P2_1/n11$), respectivamente.

-Las relaciones estructurales entre la simetría monoclinica (grupo espacial $P12_1/c1$) y la ortorrómbica (grupo espacial $Pnam$) son: $a_o \approx b_m$, $b_o \approx c_m \text{sen} \beta$ y $c_o \approx a_m/2$, siendo, a_o , b_o y c_o , los parámetros de red de la estructura con simetría ortorrómbica ($Pnam$).

La evolución de los parámetros de red a lo largo de toda la serie se da en la figura 5.3. Las aristas de las celdas monoclinicas se han transformado en las equivalentes ortorrómbicas para mostrar la tendencia a lo largo de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\Box_{1-x/2})\text{O}_2$. Como se observa, los parámetros a y c

disminuyen ligeramente con la composición, mientras que **b** aumenta con la misma.

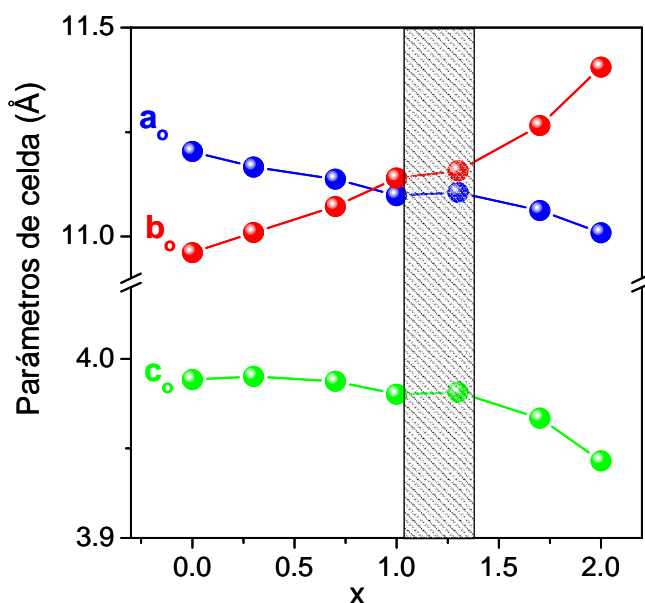


Figura 5.3. Variación de los parámetros de celda ortorrómbicos en función de la composición para la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x=0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7$ y 2.0). En la zona sombreada se destaca la región donde se produce el cambio de grupo espacial (de $P12_1/c1$ a $P2_1/n11$).

5.2.2. Difracción de rayos-X de laboratorio y de neutrones, DRXLP y DNP.

Las estructuras cristalinas de $\text{Ti}_{1.0}$ y $\text{Ti}_{2.0}$ a temperatura ambiente (RT) se estudiaron mediante un refinamiento combinado por el método de Rietveld con datos de rayos-X de laboratorio y de neutrones. Como modelos de partida se utilizaron los refinamientos finales obtenidos por DRXLP a los que se les incluyó el conjunto de datos de neutrones. Se ha vuelto a analizar la estructura cristalina de la composición final de la serie, $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$, con objeto de asegurar la simetría propuesta por Guillen *et al.* (1966) y obtener parámetros atómicos más exactos.

La₄(Ti₂O₈)O₂.

En el proceso de refinamiento se ajustaron primero los parámetros globales del difractograma de neutrones: factor de escala, fondo (función de interpolación lineal de treinta y seis términos), desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos (función pseudo-Voigt⁷); seguidamente se refinó la longitud de onda de los neutrones. A continuación, y, utilizando simultáneamente los dos conjuntos de datos, se refinaron secuencialmente la celdilla unidad, los parámetros atómicos posicionales y los factores de agitación térmica hasta convergencia y sin restricciones. En la figura 5.4 se muestran los difractogramas de rayos-X de laboratorio y de neutrones experimentales, calculados y las curvas diferencia de la composición La₄(Ti₂O₈)O₂ obtenidos mediante el refinamiento combinado de datos DRXLP y DNP.

⁷ Número 2 en el GSAS, descrita por Howard (1982) y generalizada por Thompson *et al.* (J. Appl. Cryst., 20, 79-83, 1987).

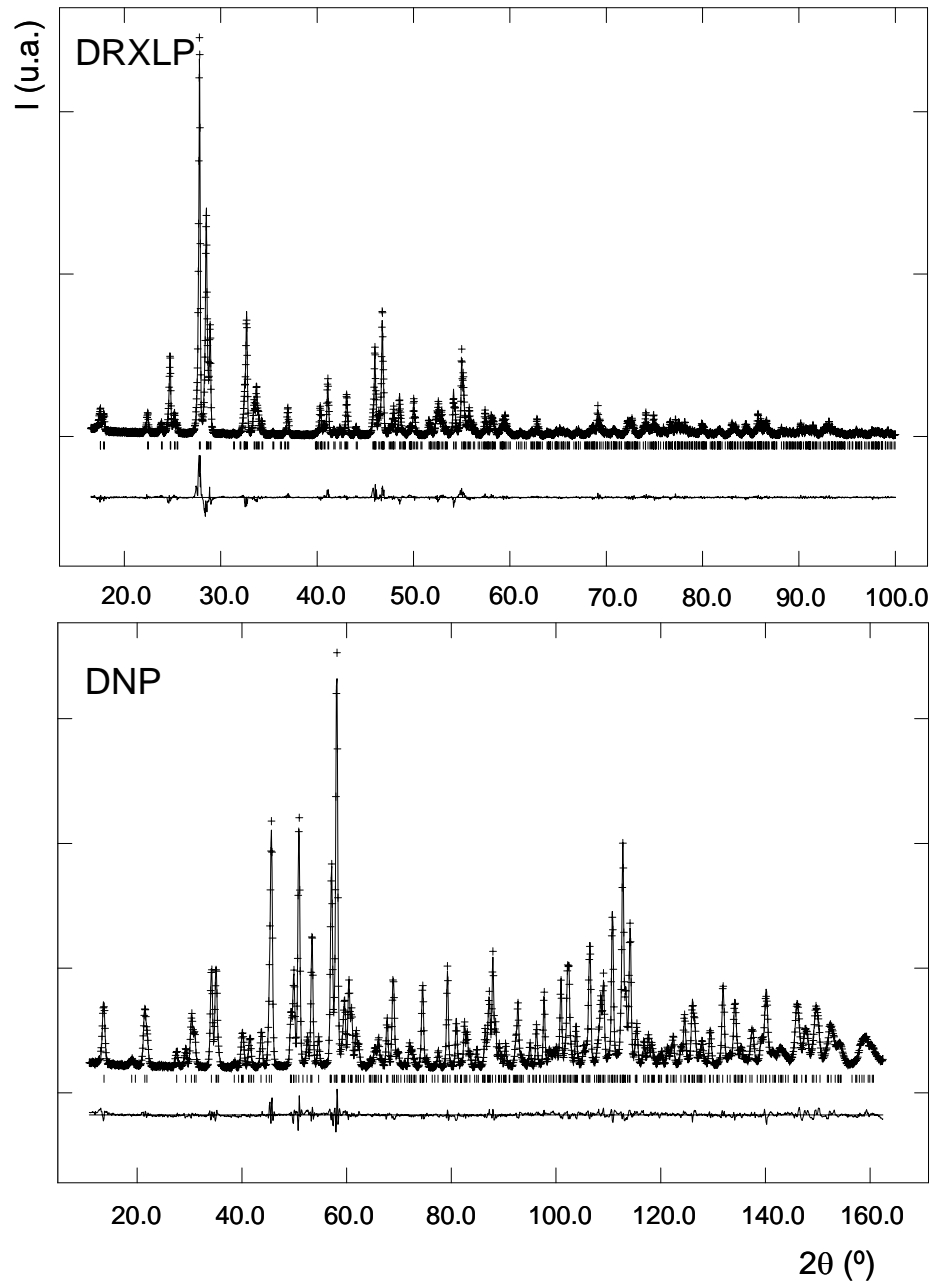


Figura 5.4. Difractogramas de rayos-X de laboratorio (DRXLP) y de neutrones (DNP) experimentales (++++), calculados (—) y curvas diferencia (abajo) de $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ en el grupo espacial $Pnam$ obtenidos en el refinamiento combinado. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Capítulo 5

En la tabla 5.2 se muestran los parámetros de red, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos, obtenidos mediante el refinamiento combinado de datos de DRXLP y DNP; y en la tabla 5.3 se muestran las principales distancias interatómicas.

Tabla 5.2. Parámetros de celda, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos de $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y de neutrones a temperatura ambiente en el grupo espacial ortorrómbico $Pnam$.

a (Å)	11.0092(2)			
b (Å)	11.4063(2)	R_{wp}^X/R_{wp}^N (%)	11.22/4.16	
c (Å)	3.9433(1)	R_p^X/R_p^N (%)	8.71/3.34	
V/Z (Å³)	247.58(1)	R_F^X/R_F^N (%)	2.77/2.26	
	x	y	z	U_{iso} (Å ²)
La(1)	0.1358(1)	0.0613(1)	¼	0.0026(3)
La(2)	0.4041(1)	0.2148(1)	¾	0.0019(4)
Ti	0.1922(3)	0.3711(3)	¼	0.0018(7)
O(1)	0.0085(2)	0.1016(2)	¾	0.0022(7)
O(2)	0.2737(2)	0.0340(2)	¾	0.0039(5)
O(3)	0.2361(2)	0.3757(2)	¾	0.0043(6)
O(4)	0.2815(2)	0.2303(2)	¼	0.0034(5)
O(5)	0.0382(2)	0.3297(2)	¼	0.0102(6)

Los superíndices X y N se refieren a los resultados obtenidos con los datos de DRXLP y DNP, respectivamente.

Tabla 5.3. Selección de las principales distancias de enlace (Å) de $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ obtenidas en el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y de neutrones a temperatura ambiente.

La(1)-O(1) × 2	2.462(2)	La(2)-O(1)	2.389(3)	Ti-O(2)	1.895(4)
La(1)-O(1)	2.445(3)	La(2)-O(2)	2.513(3)	Ti-O(3) × 2	2.031(1)
La(1)-O(2) × 2	2.508(2)	La(2)-O(3)	2.605(3)	Ti-O(4)	1.883(4)
La(1)-O(3)	2.544(3)	La(2)-O(4) × 2	2.396(2)	Ti-O(5)	1.760(4)
La(1)-O(4)	2.508(3)	La(2)-O(5) × 2	2.514(2)	<Ti-O>	1.920
<La(1)-O>	2.49	<La(2)-O>	2.48		

El refinamiento combinado de DRXLP y DNP de $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ se llevó a cabo también usando una simetría “pseudo-ortorrómbica” (grupo espacial $P2_1/n11$). Los factores de acuerdo a los que convergió el refinamiento fueron $R_{wp}^X=11.43\%$ y $R_{wp}^N=4.17\%$ con $\alpha=90.003(6)^\circ$. Los resultados obtenidos son muy similares a los presentados en la tabla 5.2, concluyéndose que la descripción estructural usando la simetría “pseudo-ortorrómbica” no mejora el refinamiento.

$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$

La metodología empleada en el proceso del refinamiento fue idéntica a la utilizada en Ti_2 . Después de la convergencia de los parámetros globales se introdujo el oxígeno extra, O(10), necesario para mantener la electroneutralidad de la estructura debido a la sustitución de Ga^{3+} por Ti^{4+} . La posición de este oxígeno se obtuvo previamente para la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ (sección 4.3.2.) a partir del pico más intenso del mapa de diferencia de Fourier. Los factores de ocupación y de agitación térmica de las posiciones del Ga/Ti se ajustaron para tener una ocupación total en cada uno de los sitios y el mismo valor, respectivamente. El refinamiento se inició con los valores nominales de los factores de ocupación del O(5) y O(10) (1 y 0.5, respectivamente) que posteriormente se refinaron libremente hasta convergencia dando valores de 0.79(3) y 0.75(3), respectivamente. Los factores térmicos de estos átomos se ajustaron al mismo valor para evitar correlaciones en los refinamientos. Como se observa, la ocupación final del O(10) no proviene sólo de la sustitución $\text{Ga}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ sino también del vaciado parcial del O(5). La estequiometría final obtenida es $\text{La}_4(\text{Ga}_{0.99(2)}\text{Ti}_{1.01(2)}\text{O}_{7.54(6)})\text{O}_2$, que está en excelente acuerdo con la estequiometría nominal, $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5})\text{O}_2$.

En la figura 5.5 se muestran los difractogramas de rayos-X y de neutrones experimentales, calculados y las curvas diferencia para la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de datos de DRXLP y DNP. En la tabla 5.4 se muestran los parámetros de red, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos obtenidos mediante el refinamiento combinado de datos de DRXLP y DNP; y en la tabla 5.5 se muestran las principales distancias interatómicas.

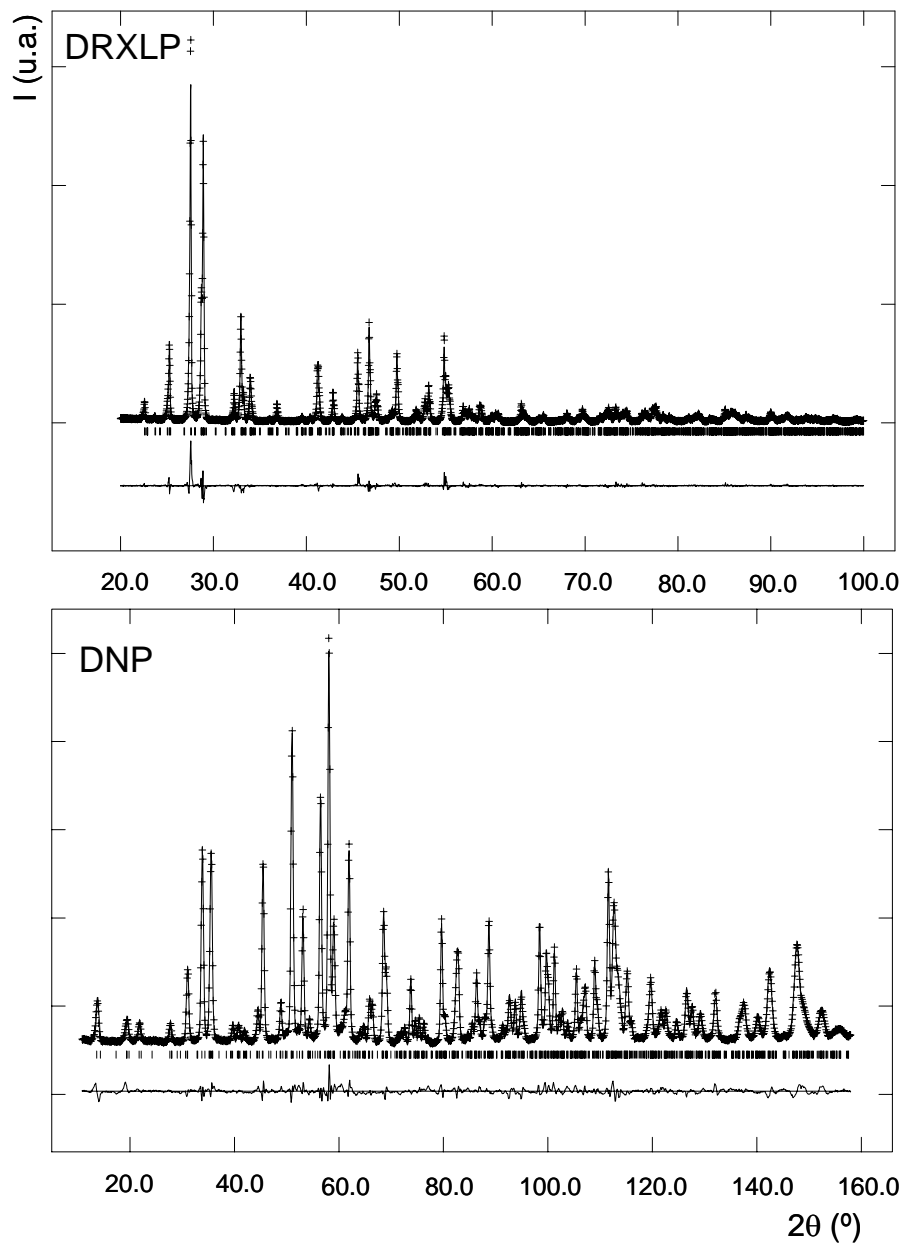


Figura 5.5. Difractogramas de rayos-X de laboratorio (DRXLP) y de neutrones (DNP) experimentales (++++), calculados (—) y curvas diferencia (abajo) de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ en el grupo espacial $P12_1/c1$ obtenidos en el refinamiento combinado. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 5.4. Parámetros de celda, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y neutrones a temperatura ambiente en el grupo espacial monoclinico P12₁/c1.

a (Å)	7.9629(2)			
b (Å)	11.1000(2)	R_{wp}^X/R_{wp}^N (%)	9.44/3.10	
c (Å)	11.8294(4)	R_p^X/R_p^N (%)	7.49/2.39	
β (°)	109.689(4)	R_F^X/R_F^N (%)	3.07/3.36	
V/Z (Å³)	246.11(1)			
	x	y	z	U_{iso} (Å²)
La(1)	0.523(1)	0.095(1)	0.789(1)	0.004(2)
La(2)	0.022(1)	0.092(1)	0.795(1)	0.017(2)
La(3)	0.338(1)	0.129(1)	0.423(1)	0.016(2)
La(4)	0.839(1)	0.129(1)	0.432(1)	-0.001(1)
M(1)^a	0.174(4)	0.197(1)	0.123(1)	0.001(5)
M(2)^a	0.660(2)	0.179(1)	0.128(1)	0.015(5)
O(1)	0.754(2)	0.219(1)	0.768(1)	0.014(4)
O(2)	0.246(2)	0.217(1)	0.760(1)	0.014(4)
O(3)	0.215(2)	0.038(1)	0.180(1)	0.007(3)
O(4)	0.117(2)	0.231(1)	0.962(1)	0.001(3)
O(5)^b	0.430(2)	0.224(1)	0.121(1)	0.005(2)
O(6)	0.632(2)	0.227(1)	0.976(1)	0.021(4)
O(7)	0.710(2)	0.040(1)	0.169(1)	0.026(4)
O(8)	0.053(2)	0.004(1)	0.394(1)	0.008(3)
O(9)	0.574(2)	0.005(1)	0.401(1)	0.002(3)
O(10)^b	0.045(2)	0.748(1)	0.377(1)	0.005(2)

Los superíndices X y N se refieren a los resultados obtenidos con los datos de DRXLP y DNP, respectivamente. ^a M= Ga/Ti con factores de ocupación Ga(1)= 0.40(1), Ti(1)= 0.60, Ga(2)= 0.59(1), Ti(2)= 0.41. ^b Factores de ocupación O(5) y O(10): 0.79(3) y 0.75(3), respectivamente.

Tabla 5.5. Selección de las principales distancias de enlace (Å) de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ obtenidas en el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y de neutrones a temperatura ambiente.

La(1)-O(1)	2.38(2)	La(2)-O(1)	2.48(2)	La(3)-O(2)	2.49(2)
La(1)-O(2)	2.51(2)	La(2)-O(2)	2.40(2)	La(3)-O(3)	2.89(1)
La(1)-O(3)	2.48(2)	La(2)-O(3)	2.47(2)	La(3)-O(4)	2.50(2)
La(1)-O(5)	2.75(1)	La(2)-O(4)	2.42(1)	La(3)-O(5)	2.74(1)
La(1)-O(6)	2.55(1)	La(2)-O(7)	2.51(2)	La(3)-O(6)	2.72(2)
La(1)-O(7)	2.56(2)	La(2)-O(8)	2.36(1)	La(3)-O(8)	2.58(2)
La(1)-O(9)	2.40(1)	La(2)-O(10)	2.61(2)	La(3)-O(9)	2.42(2)
<La(1)-O>	2.51	<La(2)-O>	2.46	La(3)-O(9)	2.46(1)
				<La(3)-O>	2.60
La(4)-O(1)	2.49(1)	M(1)-O(2)	1.80(2)		
La(4)-O(4)	2.63(2)	M(1)-O(3)	1.88(2)	M(2)-O(1)	1.93(2)
La(4)-O(6)	2.47(2)	M(1)-O(4)	1.84(2)	M(2)-O(5)	1.87(2)
La(4)-O(7)	3.10(1)	M(1)-O(5)	2.07(3)	M(2)-O(6)	1.82(2)
La(4)-O(8)	2.36(1)	M(1)-O(10)	1.83(3)	M(2)-O(7)	1.62(2)
La(4)-O(8)	2.44(1)	<M(1)-O>	1.88	M(2)-O(10)	2.49(2)
La(4)-O(9)	2.44(2)			<M(2)-O>	1.92
La(4)-O(10)	2.54(1)				
<La(4)-O>	2.56				

El cambio estructural que tiene lugar al progresar en la serie es la introducción de iones óxido extra en la posición vacante presente en la estructura, O(10), junto con el vaciado de la posición O(5). Esta modificación provoca que se nivelen las dos distancias que inicialmente eran diferentes entre sí, la existente en los grupos digalatos y entre ellos, respectivamente. De aquí que, como ocurría en la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$, los grupos digalatos tetraédricos aislados presentes en $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ se convierten en cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas infinitas a lo largo del eje *a* con algunas interrupciones debido a la ocupación parcial de los oxígenos en ambas posiciones, ver figura 5.6.

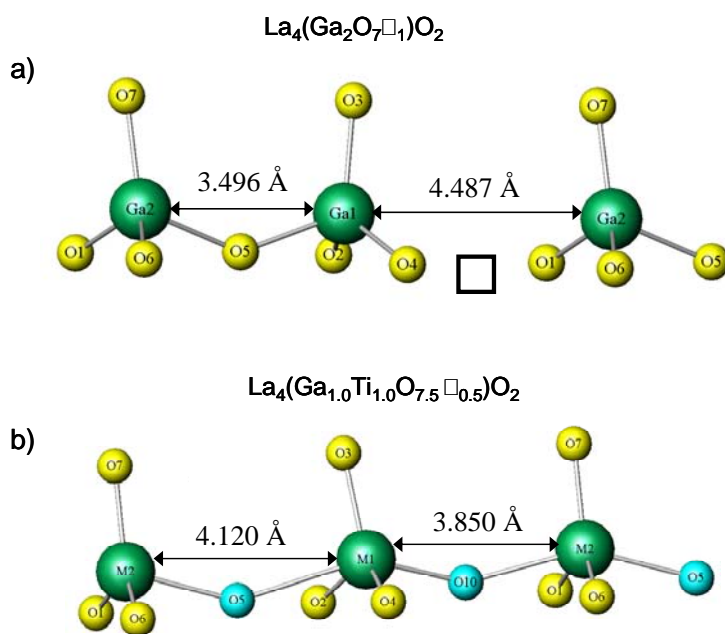


Figura 5.6. Detalle estructural de **a)** las unidades digalatos condensadas existentes en $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ mostrando la posición de la vacante y **b)** las cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas para $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ resaltando las posiciones parcialmente ocupadas de O(5) y O(10).

Los refinamientos combinados de datos de DRXLP y DNP se repitieron considerando una simetría ortorrómbica (grupo espacial $Pnam$) y “pseudo-ortorrómbica” (grupo espacial $P2_1/n11$). En la tabla 5.6 se muestran los parámetros de red y los factores de acuerdo obtenidos incluyéndose también los resultados con la simetría monoclinica (grupo espacial $P12_1/c1$) para facilitar la comparación.

Tabla 5.6. Parámetros de celda y factores de acuerdo de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y de neutrones en los grupos espaciales $P12_1/c1$, $P2_1/n11$ y $Pnam$.

Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β/α (°)	R_{wp}^X/R_{wp}^N (%)	R_F^X/R_F^N (%)
$P12_1/c1$	7.9629(2)	11.1000(2)	11.8294(4)	109.689(4)	9.44/3.10	3.07/3.36
$P2_1/n11$	11.1007(3)	11.1384(3)	3.9818(1)	89.986(6)	9.91/3.27	2.98/3.11
$Pnam$	11.0989(3)	10.1362(3)	3.9811(1)	90.000	9.93/3.45	3.29/3.48

Como puede observarse la estructura se describe ligeramente peor en los dos nuevos grupos espaciales propuestos ya que los factores de acuerdo, R_{wp}^X y R_{wp}^N , son algo mayores. Por tanto, la simetría de la composición $\text{Ti}_{1.0}$ es monoclinica, probablemente grupo espacial $P12_1/c1$, con dos sitios disponibles para los oxígenos entre los grupos galatos.

5.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, MET.

5.3.1. Difracción de electrones.

La composición $\text{Ti}_{1.0}$ se estudió mediante difracción de electrones con objeto de completar el estudio estructural y de intentar localizar las reflexiones satélites ($h0l$) que indicarían la presencia de una modulación en la estructura. Todos los intentos realizados para obtener los patrones de difracción de electrones en los principales ejes de zona donde están presentes las reflexiones satélites fueron infructuosos. En la figura 5.7 se muestran, a modo de ejemplo, algunos patrones de difracción de la composición $\text{Ti}_{1.0}$ en diferentes ejes de zona. Estos patrones se indexaron usando el grupo

espacial monoclinico $P12_1/c1$ y los parámetros de red obtenidos estaban en buen acuerdo con los determinados por las técnicas de DRXLP y DNP.

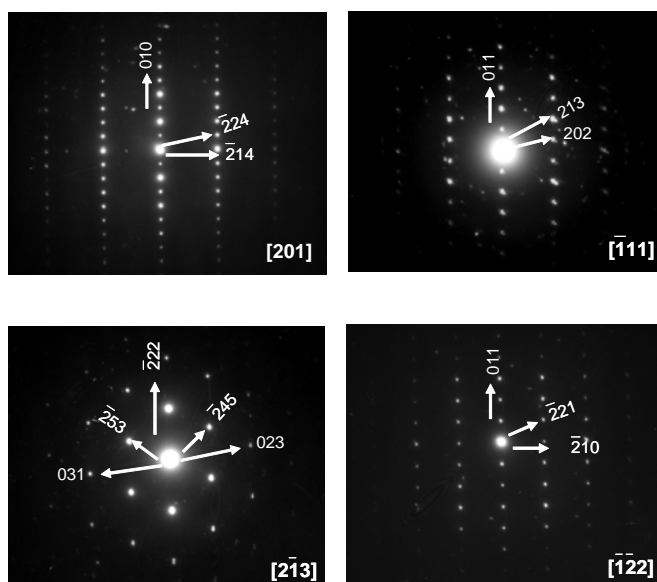


Figura 5.7. Patrones de difracción indexados para $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ en los ejes de zona $[201]$, $[\bar{1}11]$, $[2\bar{1}3]$ y $[\bar{1}\bar{2}2]$.

5.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

5.4.1. Análisis térmico diferencial, termogravimétrico y termodifracción de neutrones, ATD-TG y TDNP.

El comportamiento térmico de todas las composiciones de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ se estudió mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico. En la figura 5.8 se muestran las curvas ATD-TG obtenidas en aire para la composición $\text{Ti}_{1.0}$ como ejemplo representativo de las fases con contenido Ga-Ti.

Como se aprecia en la figura el termograma es complejo existiendo varios procesos en los que se produce ganancia y pérdida de masa. El hecho más significativo es la disminución de masa que tiene lugar durante el calentamiento. La pérdida de masa ocurre en dos etapas, a 600 y 950 K, y

tiene un valor aproximado de 0.38%. Este comportamiento es común en todas las composiciones de la serie. El estudio térmico se realizó en diferentes atmósferas (5% H_2 -Ar y N_2) para la composición $\text{Ti}_{1.0}$, obteniéndose los mismos resultados que en aire para las dos pérdidas de peso principales. La pérdida de masa, característica de las composiciones mixtas Ga-Ti, podría estar asociada a la pérdida de agua (por humedad presente en la muestra) u oxígeno del interior de la estructura.

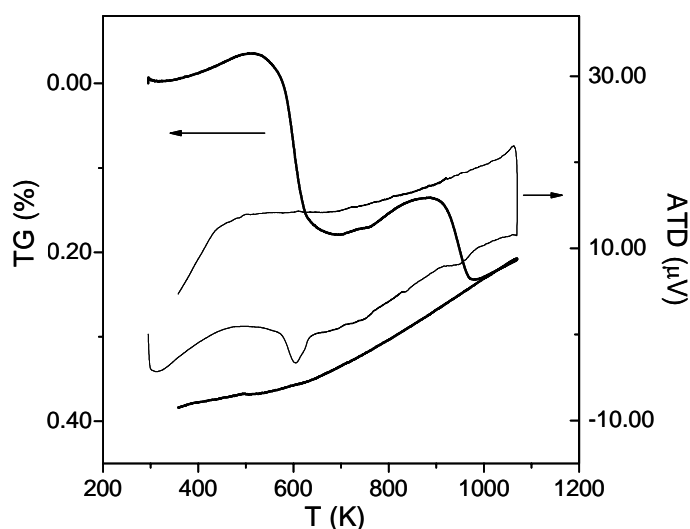


Figura 5.8. Curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico para la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ registradas durante las etapas de calentamiento y enfriamiento.

Los resultados obtenidos en el ATD-TG para la serie Ti_x se confirmaron posteriormente mediante termodifracción de neutrones⁸ para la composición $\text{Ti}_{1.0}$. Un estudio preliminar por el método de Rietveld descartó la existencia de una transición de fase, tan sólo se detecta el desplazamiento de los picos de difracción debido a la expansión térmica de la muestra. En la figura 5.9 se representa la evolución de los parámetros de celda con la temperatura para la composición $\text{Ti}_{1.0}$.

⁸ Los difractogramas se registraron desde 373 hasta 973 K cada 100 K a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

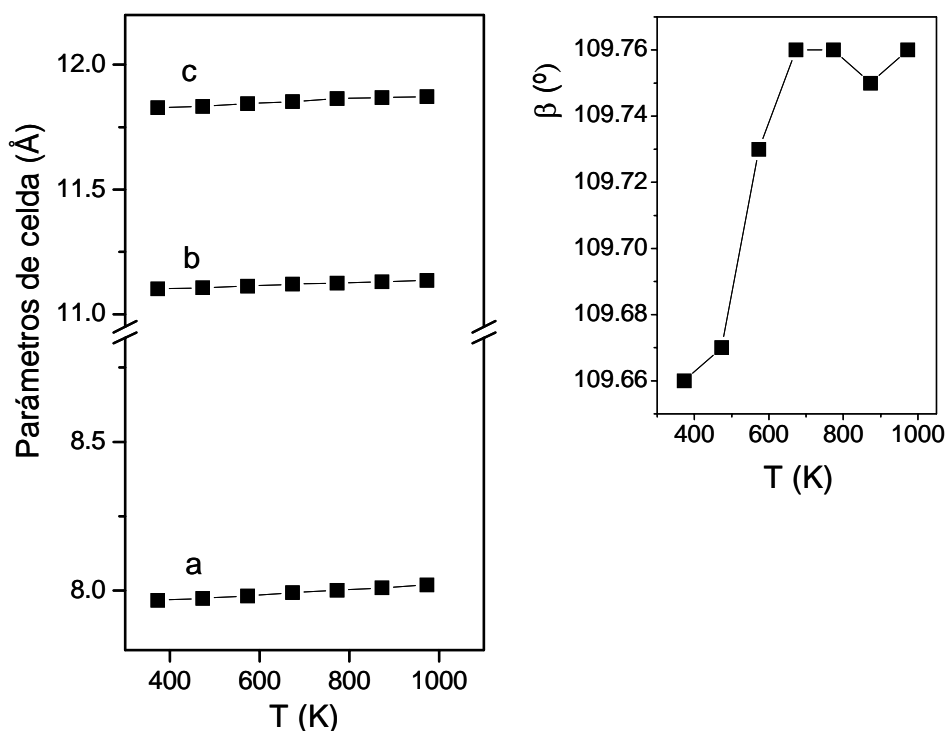


Figura 5.9. Variación de los parámetros de celda con la temperatura para $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ obtenidos en los refinamientos Rietveld de neutrones.

Los parámetros **a**, **c** y β aumentan ligeramente con la temperatura, mientras que **b** permanece prácticamente constante. El coeficiente de expansión volumétrico obtenido es $\alpha_v = 21.6(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [α_v definido previamente, ver sección 4.3.3.]. Bajo la aproximación de una expansión térmica isotrópica en las tres direcciones del espacio, el coeficiente de expansión lineal, β_{calc} , es $\alpha_v/3 = 7.2(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

5.4.2. Estructura cristalina a alta temperatura.

La estructura cristalina de la composición $\text{Ti}_{1.0}$ se ha estudiado mediante un refinamiento Rietveld con datos de neutrones a 1073 K. Se utilizó como modelo de partida el refinamiento final obtenido con los datos de DRXLP y DNP a temperatura ambiente, al que se le eliminó el conjunto de

datos de DRXLP y se reemplazó el histograma de neutrones por el correspondiente a esa temperatura. El procedimiento seguido fue el mismo que en los casos anteriores, se comenzó refinando los parámetros globales utilizando el valor de la longitud de onda obtenido en el refinamiento a temperatura ambiente y posteriormente, de forma secuencial, se permitió que variasen la celdilla unidad, los parámetros atómicos posicionales y los térmicos (isotrópicos) hasta convergencia. En este refinamiento se mantuvieron las mismas restricciones que en el de temperatura ambiente. Los resultados más relevantes del refinamiento se muestran en las tablas 5.7 y 5.8, donde se han incluido también los obtenidos a temperatura ambiente para facilitar la comparación. Se confirma la ausencia de una transición de fase produciéndose sólo una evolución de los picos de difracción debido a la expansión térmica del material. Los factores de ocupación refinados de los oxígenos que forman las cadenas de bipirámides trigonales, O(5) y O(10), convergieron a 0.80(6) y 0.66(5). Si estos valores se comparan con los obtenidos a temperatura ambiente se observa que no varían significativamente con la temperatura, siendo equivalentes dentro de dos veces la desviación estándar. En la tabla 5.8 se aprecia como las distancias de enlace medias se incrementan con la temperatura, de acuerdo a lo esperado. Sin embargo, la expansión térmica no es homogénea ni estrictamente isotrópica. Así, algunas distancias de los poliedros La(1)-O(7), La(3)-O(6) y La(4)-O(4) se contraen ligera pero significativamente. Aunque este fenómeno es previsible en una simetría no cúbica, merecen ser destacadas las contracciones y expansiones que suceden en las bipirámides trigonales M(1)O5 y M(2)O5, donde las distancias M-O(5) se expanden de forma prominente a la vez que las distancias M-O(10) se contraen notablemente, indicando el papel relevante de los oxígenos en estas dos posiciones a la hora de facilitar el encadenamiento de bipirámides y la movilidad aniónica.

Tabla 5.7. Parámetros de celda, volúmenes por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas, factores de agitación térmica isotrópicos y factores de ocupación de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento Rietveld de neutrones a 1073 K en el grupo espacial $P12_1/c1$.

		RT ^a	1073 K ^b			RT ^a	1073 K ^b
a	(Å)	7.9629(2)	8.0047(3)				
b	(Å)	11.1000(2)	11.1123(5)				
c	(Å)	11.8294(4)	11.8456(8)				
β	(°)	109.689(4)	109.788(8)				
V/Z	(Å ³)	246.11(1)	247.86(2)				
R_{wp}^x/R_{wp}^N	(%)	9.44/3.10	-/3.28				
R_p^x/R_p^N	(%)	7.49/2.39	-/2.59				
R_F^x/R_F^N	(%)	3.07/3.36	-/3.81				

		RT ^a	1073 K ^b			RT ^a	1073 K ^b
La(1)	x	0.523(1)	0.522(3)	O(3)	x	0.215(2)	0.212(5)
	y	0.095(1)	0.091(1)		y	0.038(1)	0.038(2)
	z	0.789(1)	0.794(1)		z	0.180(1)	0.185(1)
	U_{iso} (Å ²)	0.004(2)	0.017(3)		U_{iso} (Å ²)	0.007(3)	0.031(5)
La(2)	x	0.022(1)	0.025(4)	O(4)	x	0.117(2)	0.110(4)
	y	0.092(1)	0.092(1)		y	0.231(1)	0.236(2)
	z	0.795(1)	0.798(1)		z	0.962(1)	0.966(2)
	U_{iso} (Å ²)	0.017(2)	0.032(4)		U_{iso} (Å ²)	0.001(3)	0.023(5)
La(3)	x	0.338(1)	0.336(3)	O(5)	x	0.430(2)	0.431(6)
	y	0.129(1)	0.128(2)		y	0.224(1)	0.211(2)
	z	0.423(1)	0.421(1)		z	0.121(1)	0.118(2)
	U_{iso} (Å ²)	0.016(2)	0.026(4)		U_{iso} (Å ²)	0.005(2)	0.030(4)
La(4)	x	0.839(1)	0.844(3)	F. ocup.	0.79(3)	0.80(5)	
	y	0.129(1)	0.129(2)	O(6)	x	0.632(2)	0.616(6)
	z	0.432(1)	0.433(1)		y	0.227(1)	0.229(2)
	U_{iso} (Å ²)	-0.001(1)	0.013(3)		z	0.976(1)	0.975(2)
			U_{iso} (Å ²)		0.021(4)	0.057(9)	
M(1)^c	x	0.174(4)	0.144(5)	O(7)	x	0.710(2)	0.691(5)
	y	0.197(1)	0.195(4)		y	0.040(1)	0.038(2)
	z	0.123(1)	0.132(4)		z	0.169(1)	0.156(1)
	U_{iso} (Å ²)	0.001(5)	-0.002(17)		U_{iso} (Å ²)	0.026(4)	0.042(6)
M(2)^c	x	0.660(2)	0.720(6)	O(8)	x	0.053(2)	0.058(4)
	y	0.179(1)	0.164(4)		y	0.004(1)	-0.004(2)
	z	0.128(1)	0.114(4)		z	0.394(1)	0.394(2)
	U_{iso} (Å ²)	0.015(5)	0.012(17)		U_{iso} (Å ²)	0.008(3)	0.027(6)
O(1)	x	0.754(2)	0.753(4)	O(9)	x	0.574(2)	0.576(4)
	y	0.219(1)	0.219(2)		y	0.005(1)	0.008(2)
	z	0.768(1)	0.765(2)		z	0.401(1)	0.399(2)
	U_{iso} (Å ²)	0.014(4)	0.015(5)		U_{iso} (Å ²)	0.002(3)	0.018(5)
O(2)	x	0.246(2)	0.241(4)	O(10)	x	0.045(2)	0.058(8)
	y	0.217(1)	0.218(2)		y	0.748(1)	0.746(2)
	z	0.760(1)	0.755(2)		z	0.377(1)	0.372(2)
	U_{iso} (Å ²)	0.014(4)	0.044(9)		U_{iso} (Å ²)	0.005(2)	0.030(4)
				F. ocup.	0.75(3)	0.66(5)	

^a Refinamiento combinado de DRXLP y DNP. ^b Refinamiento de DNP. ^c M= Ga/Ti con factores de ocupación: Ga(1)= 0.40(1), Ti(1)= 0.60, Ga(2)= 0.59(1), Ti(2)= 0.41. a temperatura ambiente y Ga(1)= 0.49(3), Ti(1)= 0.51, Ga(2)= 0.51(3), Ti(2)= 0.49 a 1073 K.

Tabla 5.8. Selección de las principales distancias de enlace (Å) de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ obtenidas mediante el refinamiento Rietveld de neutrones a 1073 K en el grupo espacial $P12_1/c1$.

	RT ^a	1073 K ^b		RT ^a	1073 K ^b
La(1)-O(1)	2.38(2)	2.45(3)	La(4)-O(1)	2.49(1)	2.52(2)
La(1)-O(2)	2.51(2)	2.56(4)	La(4)-O(4)	2.63(2)	2.53(4)
La(1)-O(3)	2.48(2)	2.51(4)	La(4)-O(6)	2.47(2)	2.58(4)
La(1)-O(5)	2.75(1)	2.95(2)	La(4)-O(7)	3.10(1)	3.26(2)
La(1)-O(6)	2.55(1)	2.53(2)	La(4)-O(8)	2.36(1)	2.43(4)
La(1)-O(7)	2.56(2)	2.45(4)	La(4)-O(8)	2.44(1)	2.38(3)
La(1)-O(9)	2.40(1)	2.43(2)	La(4)-O(9)	2.44(2)	2.44(4)
<La(1)-O>	2.51	2.54	La(4)-O(10)	2.54(1)	2.57(3)
			<La(4)-O>	2.56	2.59
La(2)-O(1)	2.48(2)	2.51(4)			
La(2)-O(2)	2.40(2)	2.41(4)	M(1)-O(2)	1.80(2)	1.71(5)
La(2)-O(3)	2.47(2)	2.44(5)	M(1)-O(3)	1.88(2)	1.87(4)
La(2)-O(4)	2.42(1)	2.46(2)	M(1)-O(4)	1.84(2)	1.95(5)
La(2)-O(7)	2.51(2)	2.59(4)	M(1)-O(5)	2.07(3)	2.37(5)
La(2)-O(8)	2.36(1)	2.35(3)	M(1)-O(10)	1.83(3)	1.70(7)
La(2)-O(10)	2.61(2)	2.61(3)	<M(1)-O>	1.88	1.92
<La(2)-O>	2.46	2.47			
La(3)-O(2)	2.49(2)	2.52(3)	M(2)-O(1)	1.93(2)	2.15(5)
La(3)-O(3)	2.89(1)	2.82(2)	M(2)-O(5)	1.87(2)	2.38(6)
La(3)-O(4)	2.50(2)	2.54(4)	M(2)-O(6)	1.82(2)	1.73(5)
La(3)-O(5)	2.74(1)	2.83(2)	M(2)-O(7)	1.62(2)	1.53(5)
La(3)-O(6)	2.72(2)	2.64(5)	M(2)-O(10)	2.49(2)	1.96(8)
La(3)-O(8)	2.58(2)	2.60(4)	<M(2)-O>	1.92	1.93
La(3)-O(9)	2.42(2)	2.42(4)			
La(3)-O(9)	2.46(1)	2.51(3)			
<La(3)-O>	2.60	2.60			

^a Refinamiento combinado de DRXLP y DNP. ^b Refinamiento de DNP.

5.5. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.

5.5.1. Coeficiente de expansión térmica.

La expansión térmica de la composición $\text{Ti}_{1.0}$ se estudió mediante análisis termomecánico a velocidad de calentamiento constante de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 1273 K sobre una probeta previamente sinterizada. En la figura 5.10 se representa la curva dilatométrica en función de la temperatura. Si suponemos que la respuesta del material es lineal en el rango de temperaturas estudiado se obtiene un valor del coeficiente de dilatación térmica de $4.7\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Si

comparamos este valor con el obtenido a partir de los datos de TDNP ($7.2(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) se observa que los coeficientes son similares o al menos del mismo orden, la diferencia entre los mismos se debe a varios factores: a la porosidad residual de la probeta (13%), a los errores experimentales de las respectivas técnicas y, por último, a que el coeficiente lineal que se infiere de la TDNP es una aproximación suponiendo una dilatación isotrópica.

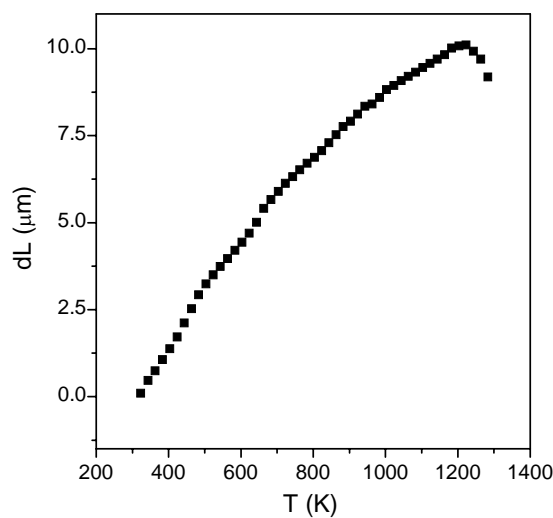


Figura 5.10. Curva dilatométrica de la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ obtenida a velocidad de calentamiento constante de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ en función de la temperatura.

5.5.2. Sinterización y microestructura de los materiales.

Los materiales en crudo se compactaron en pastillas de 5 mm de diámetro y ~ 1 mm de espesor por prensado uniaxial a 500 MPa durante aproximadamente 5 minutos. A continuación las pastillas se sinterizaron a 1673 K durante 4 h con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. En estas condiciones las compactaciones obtenidas estaban próximas al 88% respecto a la densidad teórica. Para conseguir pastillas más densas las muestras se molieron en un molino vibratorio a una frecuencia de 20 Hz durante 12 minutos para reducir la distribución y tamaño medio de partícula

de las muestras. En la figura 5.11 se muestra las granulometrías de la composición $\text{Ti}_{0.3}$ antes y después del proceso de molienda como ejemplo representativo de la serie.

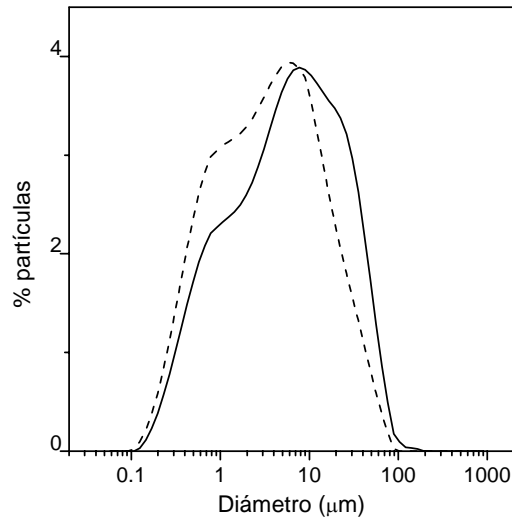


Figura 5.11. Curvas granulométricas realizadas antes (—) y después (-----) del proceso de molienda de la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{7.15}\square_{0.85})\text{O}_2$.

Después de este tratamiento el parámetro d_{50} disminuyó de 5.4 a 2.0 μm . La temperatura óptima de sinterización se determinó a partir del mínimo de la curva dilatométrica registrada a una velocidad de calentamiento constante (ver figura 5.12). Debido a las limitaciones técnicas del equipo (temperatura máxima de trabajo 1873 K) no se puede observar el mínimo de la curva, pero se estima que la temperatura de máxima contracción debe ser próxima a 1900 K. La temperatura de sinterización utilizada fue algo menor, 1723 K durante un tiempo de 4 h a una velocidad de calentamiento de 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Las compactaciones obtenidas oscilaron entre el 86 y 95% respecto a la densidad teórica.

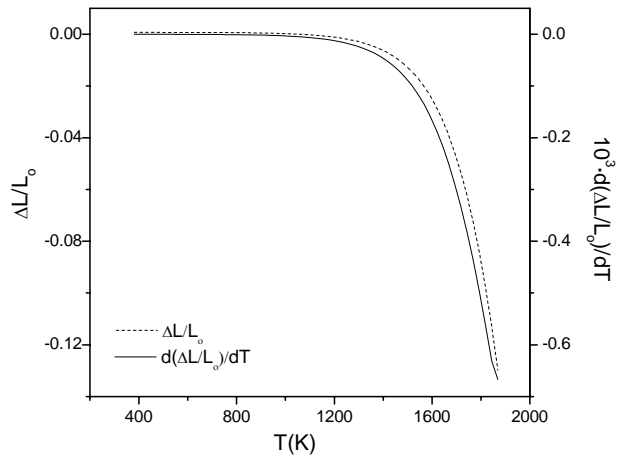


Figura 5.12. Curvas de sinterización (-----) y velocidad de densificación (—) registradas a una velocidad de calentamiento constante de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ de la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ en función de la temperatura.

En la figura 5.13 se muestra cuatro imágenes de MEB de dos pastillas del 86 y 93% de compactación para las composiciones $\text{Ti}_{0.3}$ y $\text{Ti}_{1.0}$, respectivamente. Como se observa, la microestructura está definida por granos muy unidos entre sí con un tamaño medio de $5 \mu\text{m}$ y muy baja porosidad. En ninguna de las composiciones estudiadas se ha detectado formación de fase líquida o segregaciones de fases en el límite de grano y tampoco se observa ningún indicio de contaminación debido a la etapa de molienda.

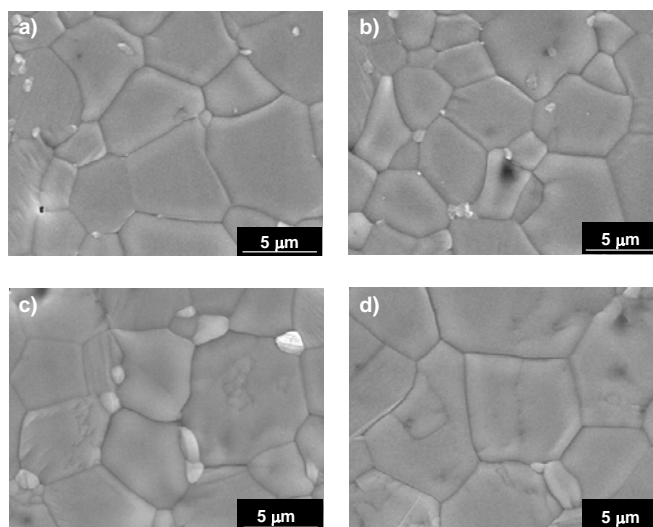


Figura 5.13. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de dos pastillas sinterizadas de: **a) y b)** $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{7.15}\square_{0.85})\text{O}_2$ con una compactación del 86% y **c) y d)** $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ con una compactación del 93%.

5.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

5.6.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21$ atm.

En los gráficos de la figura 5.14 se representan los datos de impedancias al aire en diferentes formatos para la composición $\text{Ti}_{1.0}$, como ejemplo representativo de la serie.

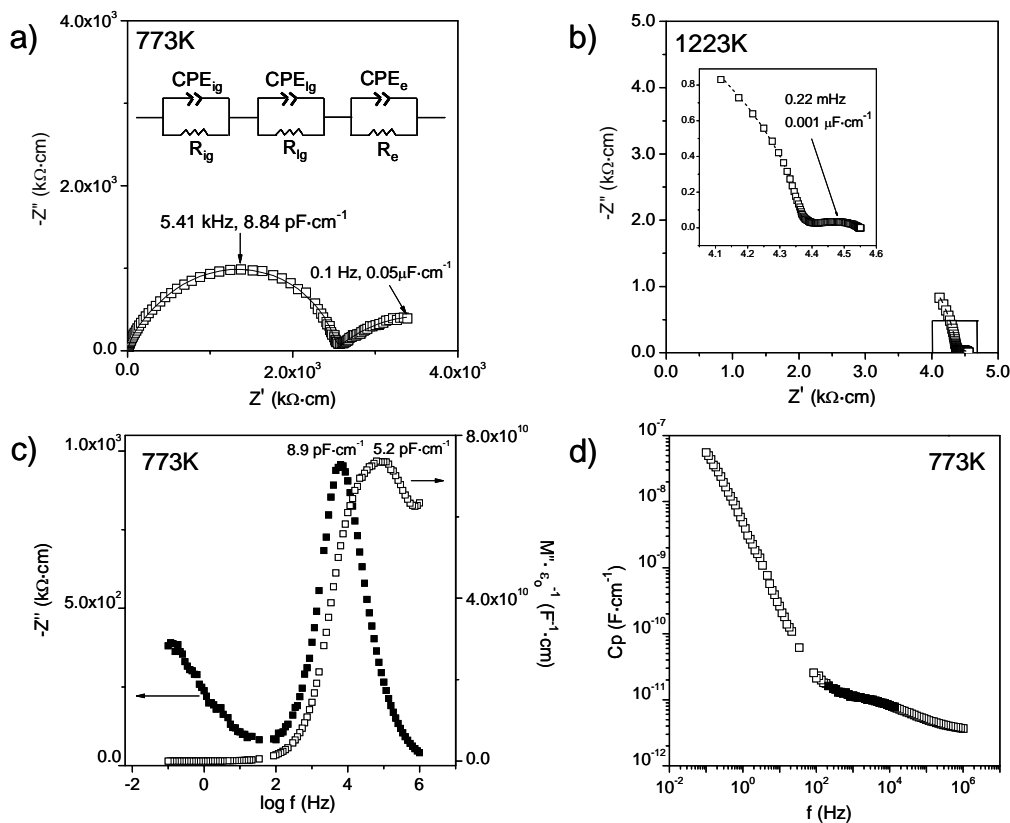


Figura 5.14. Gráficos de impedancias en diferentes formatos para $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$.
a) Diagrama de Nyquist a 773 K. En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan. La línea continua es el ajuste al modelo circuital indicado que ha sido realizado con el programa Zview.
b) Diagrama de Nyquist a 1223 K. En el gráfico interior se muestra una ampliación de la zona de baja frecuencia.
c) Parte imaginaria de la impedancia y del módulo eléctrico frente al logaritmo de la frecuencia a 773 K. Se indican los valores de capacidad asociados a los máximos de cada curva.
d) Variación de la parte real de la capacidad con la frecuencia en escala doble logarítmica a 773 K. Los puntos destacados muestran la relajación debida a la frontera de grano.

En las figuras 5.14a y b se muestran los gráficos de Nyquist a dos temperaturas. A 773 K se observa, a alta frecuencia, un semicírculo algo deformado con una capacidad asociada en el máximo de $8.8 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ (5.41 kHz). Esta deformación se debe a la presencia de distintas contribuciones (interior y límite de grano) en la respuesta eléctrica del material. A baja frecuencia aparece la contribución correspondiente a la respuesta del

electrodo como una línea recta de aproximadamente 30° de inclinación respecto al eje Z' , y, con un valor de capacidad de $0.05 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 0.1 Hz. A mayores temperaturas, 1223 K, la contribución debida al electrodo colapsa en un nuevo arco de capacidad asociada al máximo de $0.001 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 0.22 mHz (ver figura 5.14b). El origen de este proceso es la difusión del ion óxido a través del electrolito y el colapso de los mismos a su llegada al electrodo.

Para analizar la microestructura eléctrica del material en la figura 5.14c se han representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, $-Z''$, y la parte imaginaria del módulo complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia. Como se observa, los máximos de ambas curvas están próximos entre sí, aproximadamente un orden de magnitud en frecuencia, lo que implica que el pico de $-Z''$ está asociado con el mismo elemento RC responsable del pico de M'' . Sin embargo, las capacidades asociadas a los máximos ($8.9 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ para Z'' y $5.2 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ para M'') son algo mayores que las que corresponderían a una respuesta eléctrica propia del interior del grano ($\approx 3 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$); además, el pico de M'' muestra un hombro a más alta frecuencia que corresponde a una contribución de un elemento de mayor conductividad. Este pico no está bien definido a baja temperatura debido a la dispersión de los datos por la baja conductividad del material. Para caracterizar mejor el tipo de frontera de grano existente, en la figura 5.14d, se ha representado la parte real de la capacidad compleja en función de la frecuencia en doble escala logarítmica a la misma temperatura. A baja frecuencia aparece un rápido incremento en el valor de la capacidad correspondiente al bloqueo de los iones óxido en los electrodos; sin embargo, a frecuencias intermedias la curva muestra un claro fenómeno de relajación desde $\sim 8 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ a valores menores, siempre en el rango de los pF (puntos sombreados), conforme aumenta la frecuencia. Esta relajación se atribuye a la respuesta de un límite de grano con gran espesor. Esta contribución domina el espectro de Nyquist y representa la mayor parte de la resistencia total de la pastilla.

Los valores de la conductividad total (σ_T) se han obtenido gráficamente de los diagramas de Nyquist mediante el punto de corte a baja frecuencia del arco y/o el de la recta-arco del electrodo con el eje Z' y se representan en la figura 5.15 en un gráfico tipo Arrhenius. En la tabla 5.9 se muestra la compactación (C) de las pastillas, las conductividades totales a 1123 K y las energías de activación (E_a).

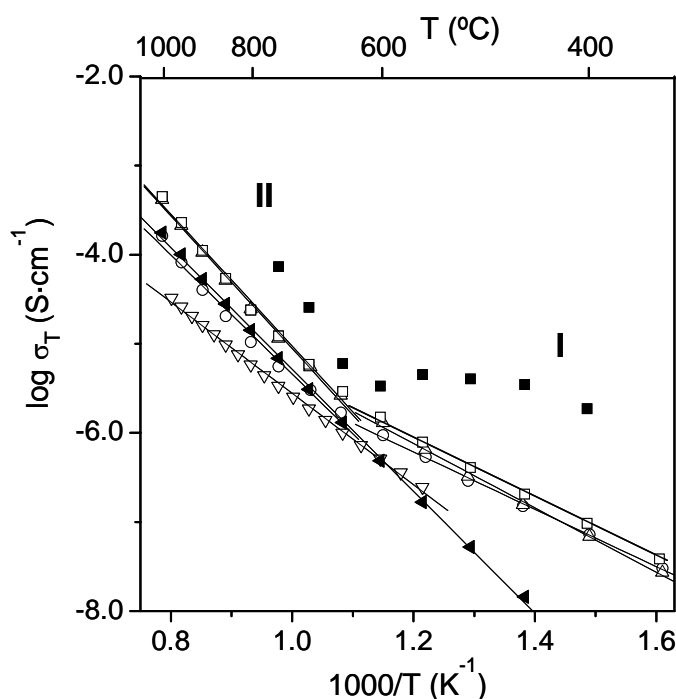


Figura 5.15. Gráfico tipo Arrhenius del logaritmo de la conductividad total frente a $1000/T$ para las composiciones $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{O}_2)$ (∇), $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{7.15}\text{O}_{0.85})\text{O}_2$ (\circ), $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\text{O}_{0.5})\text{O}_2$ (\square), $\text{La}_4(\text{Ga}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_{7.85}\text{O}_{0.15})\text{O}_2$ (\triangle), $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ (\blacktriangle) y de la conductividad intrínseca de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\text{O}_{0.5})\text{O}_2$ (\blacksquare).

Tabla 5.9. Compactación (C), conductividad total (σ_T) a 1123 K y energías de activación (E_a) para la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7$ y 2.0).

Composición	C (%)	σ_T (1123 K) ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (I) (eV)	E_a (II) (eV)
$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	66	$9.8\cdot 10^{-6}$	-	1.01(1)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{7.15}\square_{0.85})\text{O}_2$	86	$2.1\cdot 10^{-5}$	0.64(1)	1.32(6)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{7.35}\square_{0.65})\text{O}_2$	90	$3.7\cdot 10^{-5}$	-	-
$\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$	93	$5.4\cdot 10^{-5}$	0.68(1)	1.47(6)
$\text{La}_4(\text{Ga}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_{7.65}\square_{0.35})\text{O}_2$	90	$6.5\cdot 10^{-5}$	-	-
$\text{La}_4(\text{Ga}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_{7.85}\square_{0.15})\text{O}_2$	93	$5.1\cdot 10^{-5}$	0.71(1)	1.48(4)
$\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$	89	2.810^{-5}	-	1.35(1)

Un gráfico tipo Arrhenius en el que se representa $\log \sigma_T$ frente a $1000/T$ debería ser una línea recta, con pendiente $-E_a/k$, si la energía de activación es independiente de la temperatura y sólo tiene lugar un mecanismo de conducción en el rango de temperaturas estudiado. Sin embargo, en la figura 5.15 se observan claramente dos regiones con diferentes energías de activación. Por debajo de ~ 950 K, (zona de baja temperatura, denominado como I en la figura 5.15) el gráfico de Arrhenius consiste en un conjunto de líneas prácticamente coincidentes con energías de activación que varían entre 0.64 y 0.71 eV para $\text{Ti}_{0.3}$ y $\text{Ti}_{1.7}$, respectivamente. Por encima de ~ 950 K, (zona de alta temperatura, denominado como II en la figura 5.15) se observa una serie de líneas con mayores energías de activación que oscilan entre 1.32 y 1.48 eV para $\text{Ti}_{0.3}$ y $\text{Ti}_{1.7}$, respectivamente, con excepción de la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ que tiene un valor menor, 1.01 eV, en todo el rango de temperatura. Existen varias explicaciones que pueden justificar estos cambios en los valores de la energía de activación: (1) una transición de fase, hecho que queda descartado por el estudio de difracción de neutrones a alta temperatura para la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$, (2) un aumento de la conductividad del límite de grano a alta temperatura, aunque este comportamiento no es el esperado, ya que, en general, la resistencia del límite de grano es pequeña a alta temperatura y (3) un cambio de la concentración o tipo de portadores de

carga con la temperatura. Es necesario destacar que los valores de la energía de activación a baja temperatura son menores de los esperados para un conductor de ion óxido, normalmente comprendidos entre 0.8 y 1.2 eV, lo que también podría sugerir un cambio en el mecanismo de conducción.

En la figura 5.16 se muestra la variación de la conductividad total en aire en función del contenido en Ti a 873 y 1123 K. En ambos casos, los valores aumentan ligeramente alcanzando un máximo para la composición $Ti_{1.3}$; mayores contenidos provocan una disminución de la conductividad total debido a que se reducen las vacantes de oxígeno en la estructura. Estos resultados indican que la mayor conductividad se consigue cuando se ocupan aproximadamente la mitad de las vacantes de oxígeno de la estructura.

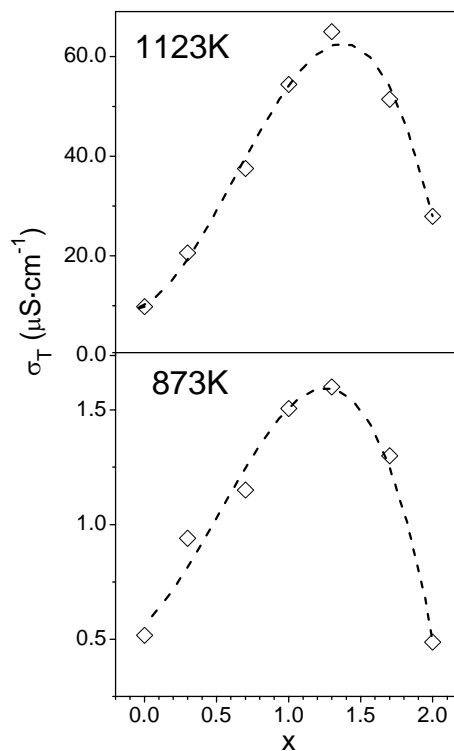


Figura 5.16. Variación de la conductividad total de la serie $La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ ($x=0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7$ y 2.0) en función de la composición a 873 y 1123 K. Las líneas discontinuas son guías visuales.

Los valores de la conductividad intrínseca de los materiales en el rango de temperatura 673-1073 K se han obtenido mediante el ajuste de los datos a un circuito equivalente. En la figura 5.14a se muestra la asociación circuital utilizada y el ajuste experimental. Los valores de la conductividad intrínseca obtenidos se han representado en la figura 5.15 en un gráfico tipo Arrhenius junto a los de la conductividad total para facilitar la comparación. Como se observa, las conductividades intrínsecas de la composición $\text{Ti}_{1.0}$ tampoco presentan un comportamiento lineal tipo Arrhenius lo que constituye otro indicio para pensar en un mecanismo de conducción mixto. Existe una diferencia significativa entre la conductividad del interior del grano y la conductividad total medida a 1023 K ($7.3 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente) demostrando el efecto negativo de la contribución del límite de grano a la conductividad total. Para aclarar este comportamiento eléctrico complejo, las muestras se estudiaron en detalle mediante espectroscopía de infrarrojos, análisis termogravimétrico, difracción de rayos-X de laboratorio de alta resolución y espectroscopía de impedancias en diferentes atmósferas.

5.6.2. Conductividad iónica mixta (ion óxido y protónica).

5.6.2.1. Espectroscopía de infrarrojos, análisis termogravimétrico y difracción de rayos-X de alta resolución.

Con objeto de comprobar la posible incorporación de agua en la estructura, la composición $\text{Ti}_{1.0}$ se estudió mediante espectroscopía de infrarrojos y análisis termogravimétrico. Para las medidas de infrarrojos la muestra se sometió a un calentamiento a 1273 K enfriándose muy lentamente hasta 473 K y manteniéndose a esta temperatura durante varias horas. El espectro de infrarrojo obtenido muestra una banda de absorción débil a 3500 cm^{-1} característica de la vibración del enlace O-H; además, se realizaron nuevos análisis termogravimétricos. En la figura 5.17 se muestran las curvas

del análisis termogravimétrico de las composiciones $Ti_{0.0}$, $Ti_{1.0}$ molida en molino vibratorio y $Ti_{2.0}$; también se ha incluido la curva obtenida para la composición $Ti_{1.0}$ sin moler con objeto de facilitar la comparación.

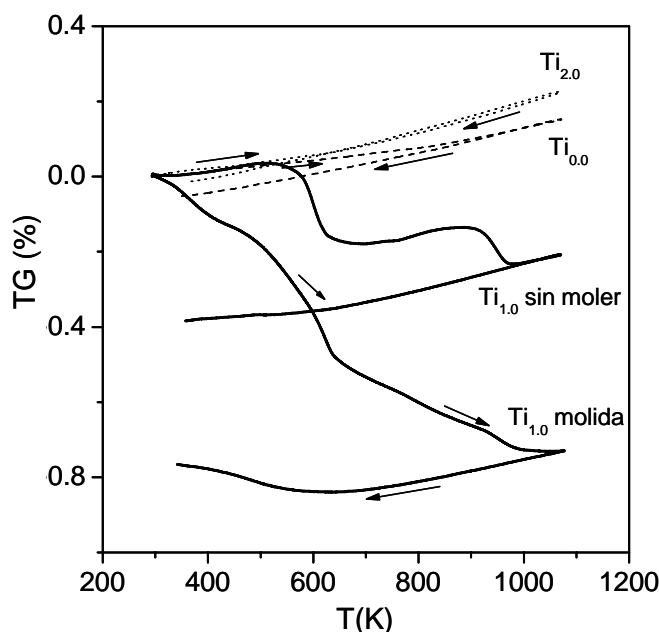


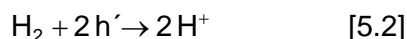
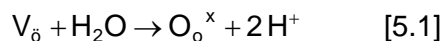
Figura 5.17. Curvas termogravimétricas registradas durante las etapas de calentamiento y enfriamiento para las composiciones $La_4(Ti_2O_8)O_2$, $La_4(Ga_2O_7 \square_1)O_2$, $La_4(Ga_{1.0}Ti_{1.0}O_{7.5 \square 0.5})O_2$ sin moler y $La_4(Ga_{1.0}Ti_{1.0}O_{7.5 \square 0.5})O_2$ molida en el molino vibratorio.

Las composiciones $Ti_{2.0}$ y $Ti_{0.0}$ muestran una ligera ganancia de masa ($\sim 0.2\%$) posiblemente debida a una pequeña oxidación residual de la muestra. Este cambio es reversible ya que durante la etapa de enfriamiento se aprecia la pérdida de masa derivada de la liberación del oxígeno. Es necesario resaltar que esta pequeña ganancia no puede ser atribuida a una deriva de la línea base del equipo de medida, ya que, la variación total de masa de la línea base de un estándar fue de 0.03% . Así pues, este estudio demuestra que los miembros finales de la serie no contienen agua.

Para la composición $Ti_{1.0}$ se han estudiado dos muestras diferentes: (i) la muestra que se empleó para el estudio de DNP y que no fue molida en el

molino vibratorio ($\text{Ti}_{1.0}$ -sin moler) y (ii) la muestra que fue molida en el molino vibratorio para obtener pastillas densas para las medidas eléctricas ($\text{Ti}_{1.0}$ -molida). Para la muestra $\text{Ti}_{1.0}$ -sin moler se detecta un pequeño incremento de masa al inicio del calentamiento debido a la incorporación de oxígeno en la estructura, a lo que se superpone una significativa pérdida de masa que tiene lugar en dos etapas, centradas aproximadamente a 600 y 950 K, con un valor de 0.38% (este número ha sido obtenido teniendo en cuenta la ganancia de masa debido a la incorporación del oxígeno). Considerando la aproximación de que toda la pérdida de masa, 0.38%, se debe a la presencia de agua en la estructura, el contenido total de agua estaría próximo a 0.17 moles de agua por fórmula unidad ($\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5-\square_{0.5}})\text{O}_2 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$). Para la muestra molida se observa una pérdida continua de masa hasta 1000 K presentando a partir de esa temperatura un ligero incremento debido a la introducción de oxígeno en la estructura. La pérdida total, teniendo en cuenta la pequeña ganancia, es aproximadamente 0.80%. De forma análoga al caso anterior, el contenido total de agua sería aproximadamente $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5-\square_{0.5}})\text{O}_2 \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$. Esta pérdida de masa debida al agua absorbida en la muestra es característica de conductores protónicos. Además, su presencia es intrínseca a los materiales dopados con Ti y depende del tamaño medio de partícula, de tal forma, que las muestras con tamaño más pequeño absorben más agua como consecuencia de su mayor área superficial.

La principal reacción para la incorporación de agua en óxidos y de protones en la estructura viene dada por las expresiones:



donde V_6 es una vacante en la estructura, O_o^x es un oxígeno situado en una posición de la red cristalina y h' es un hueco, usando la notación de Kröger-Vink (Kröger, 1956).

De acuerdo con la ecuación [5.1], la máxima cantidad de agua que puede ser incorporada en la estructura es una molécula por cada vacante de oxígeno. Sin embargo, esta cantidad de agua puede adsorberse en el límite de grano o en los defectos puntuales. Con objeto de dilucidar este punto, se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos-X usando radiación estrictamente monocromática, $CuK\alpha_1$, para las dos muestras de la composición $Ti_{1.0}$ con diferentes contenidos de agua. Los difractogramas obtenidos⁹ se analizaron por el método de Rietveld tomando como modelo de partida la estructura obtenida del refinamiento combinado de DRXLP y DNP de la composición $La_4(Ga_{1.0}Ti_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$ (grupo espacial $P12_1/c1$). Sólo se refinó la celda unidad, las posiciones atómicas y los factores de agitación térmica se mantuvieron fijos. En la tabla 5.10 se muestran los parámetros de red obtenidos para las dos muestras.

Tabla 5.10. Parámetros de celda y volúmenes de $Ti_{1.0}$ -sin moler ($La_4(Ga_{1.0}Ti_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2 \cdot 0.17H_2O$) y $Ti_{1.0}$ -molida ($La_4(Ga_{1.0}Ti_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2 \cdot 0.37H_2O$) obtenidos mediante el refinamiento de rayos-X de laboratorio de alta resolución (usando radiación $CuK\alpha_1$).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$Ti_{1.0}$ -sin moler	7.9656(1)	11.1137 (2)	11.8090(6)	109.718(6)	984.13(4)
$Ti_{1.0}$ -molida	7.9694(2)	11.1217(4)	11.8063(9)	109.73(1)	984.99(7)

El volumen de la celda unidad se incrementa un 0.09% cuando el contenido en agua aumenta de 0.17 a 0.37 moles por fórmula unidad, confirmándose que parte del agua está absorbida en la estructura cristalina, pero no asegura que toda la cantidad incorporada sea retenida en la estructura, pudiendo estar también una parte retenida en la frontera de grano,

⁹ Los difractogramas se registraron en idénticas condiciones experimentales: de 10 a 60° (2 θ), tamaño de paso 0.017° y durante un tiempo total de medida de 3 h.

es decir, adsorbida. Finalmente, se intentó localizar los protones a partir del mapa de diferencia de Fourier usando los datos de DNP a temperatura ambiente para la muestra $\text{Ti}_{1.0}$ -sin moler. Todos los ensayos realizados en los grupos espaciales $P12_1/c1$ y $P2_1/n11$ fueron infructuosos. No obstante, tal concentración de protones en la muestra daría una pequeña, pero medible contribución a los datos de difracción de neutrones, por lo que se puede inferir que parte de esos protones están absorbidos de forma desordenada en la estructura.

5.6.2.2. Espectroscopía de impedancias bajo diferentes atmósferas: Ar seco, Ar húmedo, 5% H_2 -Ar seco y 5% H_2 -Ar húmedo.

El contenido en agua detectado en la composición $\text{Ti}_{1.0}$ junto con su anómalo comportamiento eléctrico sugieren una posible contribución protónica a la conductividad total. Para estudiarlo en profundidad, se realizaron medidas de impedancias en diferentes atmósferas. En la figura 5.18a se muestra los diagramas de Nyquist a 873 K y en la figura 5.18b el correspondiente gráfico tipo Arrhenius, ambos obtenidos bajo diferentes atmósferas: Ar seco, Ar húmedo, 5% H_2 -Ar seco y 5% H_2 -Ar húmedo para la composición $\text{Ti}_{1.0}$ molida en molino vibratorio.

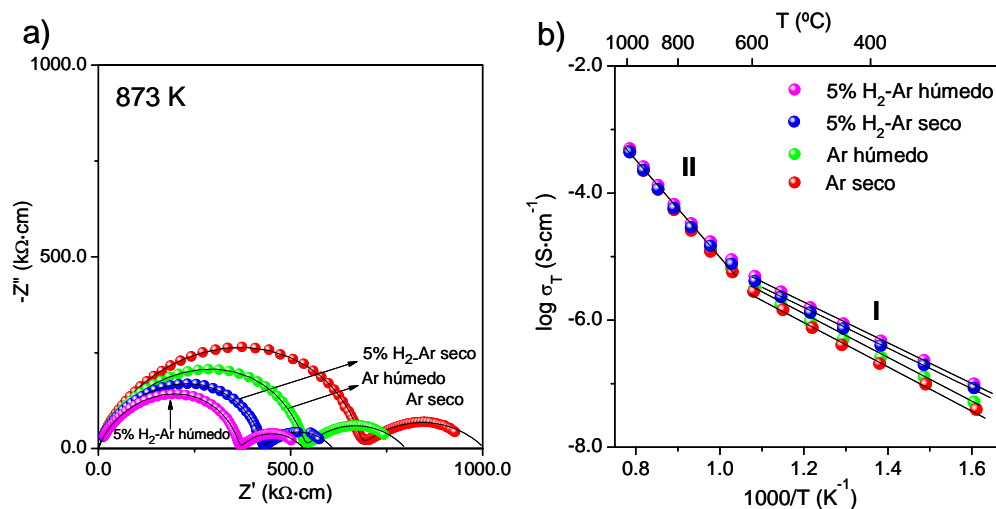


Figura 5.18. **a)** Gráficos de impedancia compleja obtenidos en diferentes atmósferas para la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ a 873 K y **b)** gráficos tipo Arrhenius del logaritmo de la conductividad total frente a $1000/T$ para $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ en las mismas atmósferas.

El material presenta la conductividad más elevada en una atmósfera de 5% H_2 -Ar húmedo y la más pequeña en Ar seco. Por otro lado, el gráfico de Arrhenius muestra que la conductividad total se incrementa en atmósferas húmedas por debajo de ~ 950 K (rango de baja temperatura denominado como I en la figura 5.18b). A temperaturas superiores el material presenta valores de conductividad muy similares resultando un conjunto de líneas prácticamente coincidentes (rango de alta temperatura denominado como II en la figura 5.18b).

Los resultados eléctricos concuerdan con los obtenidos del TG (sección 5.6.2.) donde no se observa una pérdida de masa por encima de 1000 K. Por lo tanto, se puede concluir que a temperaturas mayores de ~ 950 K la conductividad protónica es despreciable siendo la conductividad de ion óxido la predominante. Sin embargo, a temperaturas inferiores a ~ 950 K la conductividad protónica contribuye significativamente a la conductividad total. A alta temperatura la energía de activación tiene un valor de 1.65 eV que es

típico de conductores de ion óxido con movilidades moderadas; a baja temperatura, por debajo de ~ 950 K la energía de activación disminuye de 0.74 eV en Ar seco, y a 0.68 eV en 5% H_2 -Ar, indicando que la contribución de la conductividad protónica es mayor en atmósferas húmedas, tal y como era de esperar.

En este momento se puede explicar el cambio de pendiente de los gráficos de Arrhenius considerando un cambio en el mecanismo de conducción. A baja temperatura existe una conductividad iónica mixta (protónica y de ion óxido) que a temperaturas superiores a 950 K pasa a ser predominantemente iónica de ion óxido. Además, también se puede justificar el comportamiento anómalo observado en la representación de Arrhenius de la conductividad intrínseca del material para la composición $\text{Ti}_{1.0}$ a baja temperatura. Cuando la temperatura se incrementa por encima de 750 K, el agua empieza a eliminarse del material y la contribución protónica disminuye. A más alta temperatura, el papel que juega la conductividad protónica es despreciable y en la representación se observa un comportamiento tipo Arrhenius debido principalmente a la conductividad de ion óxido.

En la figura 5.19 se muestra la variación de la conductividad total en función de la composición a 873 K y en atmósfera de 5% H_2 -Ar; también se incluye la variación en aire a la misma temperatura a modo de comparación. La conductividad total aumenta conforme se incrementa el contenido en Ti, alcanzando un máximo para la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_{7.65}\square_{0.35})\text{O}_2$ de forma similar a como ocurre en aire. Sin embargo, las composiciones extremas de la serie, $\text{Ti}_{0.0}$ y $\text{Ti}_{2.0}$, no presentan un aumento significativo de la conductividad bajo la atmósfera húmeda. Este comportamiento está en excelente acuerdo con los resultados obtenidos a partir de las curvas de TG, donde no se observaba pérdida de masa en estas dos composiciones.

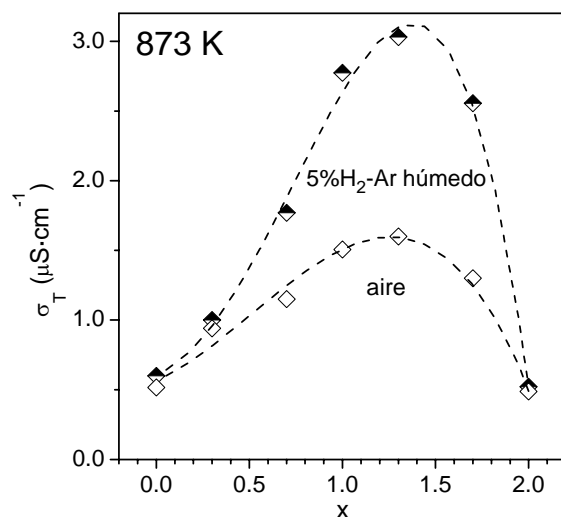


Figura 5.19. Representación de la conductividad total de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7$ y 2.0) en función de la composición a 873 K en diferentes atmósferas. Las líneas discontinuas son guías visuales.

5.6.3. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(\text{O}_2) \leq 0.21$ atm.

En la figura 5.20 se representa la conductividad total frente a la presión parcial de oxígeno a 1173 K para la composición $\text{Ti}_{1.0}$ en el rango de presiones de oxígeno de 10^{-18} a 0.21 atm, como ejemplo representativo de la serie. Es necesario mencionar que la contribución de la conductividad protónica es despreciable a esta temperatura. La conductividad total se incrementa ligeramente al disminuir la presión parcial de oxígeno, lo que indica una pequeña contribución electrónica tipo-n a la conductividad total.

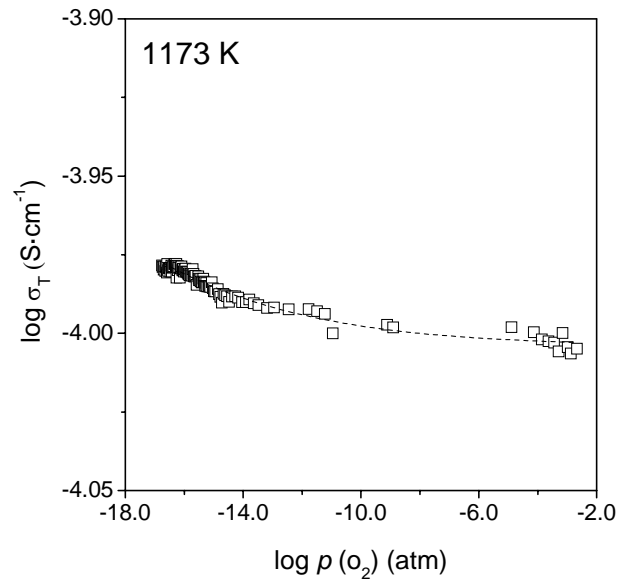


Figura 5.20. Conductividad total a 1173 K en función de la presión parcial de oxígeno para la muestra $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$. La línea discontinua es una guía visual.

5.6.4. Determinación del número de transporte.

El número de transporte iónico de la composición $\text{Ti}_{1.0}$ se determinó en función de la temperatura en gradientes de O_2 /aire, 5% H_2 -Ar/aire y 5% H_2 -Ar húmedo/aire, mediante el método de Gorelov. En la figura 5.21 se representa el número de transporte, t_o , en función de la temperatura para los tres gradientes de presiones.

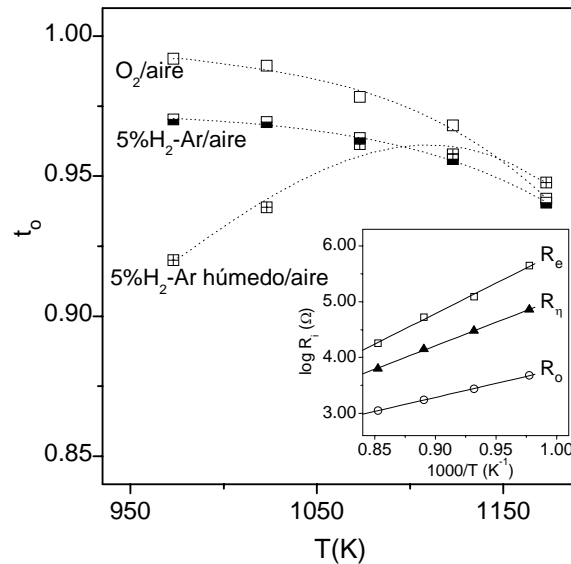
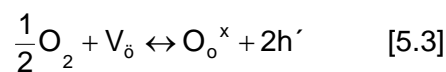


Figura 5.21. Dependencia del número de transporte iónico, t_o , con la temperatura en condiciones oxidantes ($O_2/aire$) y reductoras ($5\%H_2-Ar/aire$ y $5\%H_2-Ar$ húmedo/ $aire$) para la composición $La_4(Ga_{1.0}Ti_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$. Las líneas discontinuas son guías visuales. El gráfico interior muestra la variación con la temperatura de la resistencia iónica (R_o), de polarización (R_n) y electrónica (R_e).

En el gradiente $O_2/aire$, el valor de t_o decrece ligeramente con el incremento de la temperatura de 0.99 a 973 K hasta 0.95 a 1173 K. Este comportamiento se atribuye a una pequeña contribución electrónica tipo-p debida a la absorción de oxígeno del aire por la muestra, de acuerdo con la reacción electroquímica:



donde V_{\square} es una vacante en la estructura, O_o^x es un oxígeno situado en una posición de la red cristalina y h' es un hueco, usando la notación de Kröger-Vink (Kröger, 1956). La contribución electrónica tipo-p está de acuerdo con los resultados obtenidos en el TG donde se observaba una pequeña ganancia de masa a partir de 1000 K asociada a la incorporación de oxígeno del aire. No obstante, este punto es necesario confirmarlo por otras técnicas

específicas, como la eficiencia faradaica. Los valores de t_o en el gradiente 5% H_2 -Ar/aire también disminuyen con el incremento de la temperatura, atribuyéndose en este caso a una contribución electrónica tipo-n, como ya quedó previamente demostrado en las medidas de conductividad a presiones parciales de oxígeno variables. Por último, en el gradiente 5% H_2 -Ar húmedo/aire, el valor de t_o sufre una brusca disminución por debajo de 1000 K. Este comportamiento está asociado a la aparición de la contribución protónica a la conductividad total. En el gráfico interior de la figura 5.21 se representa la dependencia con la temperatura de la resistencia iónica (R_o), de polarización (R_η) y electrónica (R_e). La resistencia de polarización es del mismo orden de magnitud que la resistencia electrónica en el rango de temperaturas estudiado, lo que indica que los números de transporte determinados por el método de fem clásico estarían negativamente influenciados por la polarización de los electrodos, ver figura 5.22.

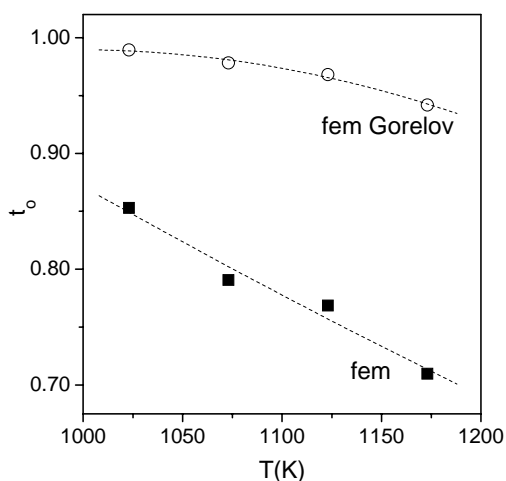


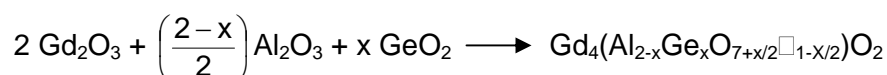
Figura 5.22. Dependencia del número del transporte iónico, t_o , con la temperatura en condiciones oxidantes (O_2 /aire) para la composición $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ determinado por el método clásico de fuerza electromotriz (fem) y por la modificación del mismo, método de Gorelov.

6. OXOALUMINATOS-GERMANATOS DE GADOLINIO.

En este capítulo¹ se estudia la serie de composición nominal y contenido en oxígeno variable $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$. Se ha llevado a cabo la síntesis, una detallada caracterización estructural incluyendo difracción de rayos-X de laboratorio de polvo y de sincrotrón y, por último, un estudio mediante espectroscopía de impedancia con objeto de evaluar las propiedades eléctricas. Esta metodología permitirá conocer la influencia de la sustitución Al^{3+} por Ge^{4+} en la estabilidad estructural y en las propiedades eléctricas.

6.1. SÍNTESIS.

La serie $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ ($x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ y 2.0) se preparó por el método cerámico a partir de cantidades estequiométricas de Gd_2O_3 ² (Alfa, 99.999%), GeO_2 (Aldrich, 99.998%) y γ - Al_2O_3 (Alfa, 99.997%), que se mezclaron, molturaron y calcinaron progresivamente hasta una temperatura de 1673 K, según la siguiente ecuación general:



Las mezclas iniciales se molturaron en un mortero de ágata durante 10 minutos y se precalcinaron a 1373 K durante 12 h en crisoles de Pt con una velocidad de calentamiento de $10 K \cdot min^{-1}$. Una vez frías, se molturaron de nuevo en un mortero de ágata hasta obtener un polvo suelto y se

¹ Los resultados más relevantes de este capítulo se han publicado como "Stability and oxide ion conductivity in rare earth aluminium cuspidines", Journal of Solid State Chemistry 2006, 179, 3445-3455. (ver publicaciones)

² El óxido de gadolinio se descarbonató por calcinación a 1273 K durante 2 h a una velocidad de calentamiento de $10 K \cdot min^{-1}$. Una vez extraído el crisol del horno, el enfriamiento se realizó en un desecador con P_2O_5 y KOH.

homogenizaron durante 3 h en un molino planetario³, se prensaron⁴ y se sometieron a un segundo tratamiento térmico a 1673 K durante 48 h en crisoles tipo ZGS (Pt-10%Rh). La composición $Gd_4(Al_2O_7 \square_1)O_2$ necesitó un tratamiento térmico adicional a 1873 K durante 5 h. En cada tratamiento térmico se pesaron los crisoles antes y después del proceso para controlar la posibilidad de una pérdida de peso ligada a la volatilización del Ge a esas temperaturas y tiempos. De ahora en adelante se denominará a cada una de las composiciones nominales como Ge_x para la serie $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2} \square_{1-x/2})O_2$ ($x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ y 2.0).

6.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

6.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.

En la figura 6.1 se representan los difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de los compuestos con estequiometría nominal $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2} \square_{1-x/2})O_2$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$).

Todas las composiciones de la serie $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2} \square_{1-x/2})O_2$ se obtuvieron como materiales cristalinos, siendo la estructura tipo cuspidina la fase dominante. En estas condiciones sintéticas las muestras no son monofásicas. En las más ricas en aluminio ($x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.8$ y 1.0) se segrega $GdAlO_3$ (marcado en la figura con el símbolo \blacklozenge , PDF 46-0395) y en las más ricas en germanio ($x \geq 1.2$) aparece Gd_2GeO_5 (marcado en la figura con el símbolo \blacktriangledown , PDF 78-0477) como fase secundaria.

³ A 100 r.p.m y divididos en 9 períodos de 20 min, separados por pausa de 3 min y alternando el sentido de giro en cada etapa.

⁴ Mediante un prensado uniaxial a 100 MPa durante un minuto en un troquel de 16 mm de diámetro.

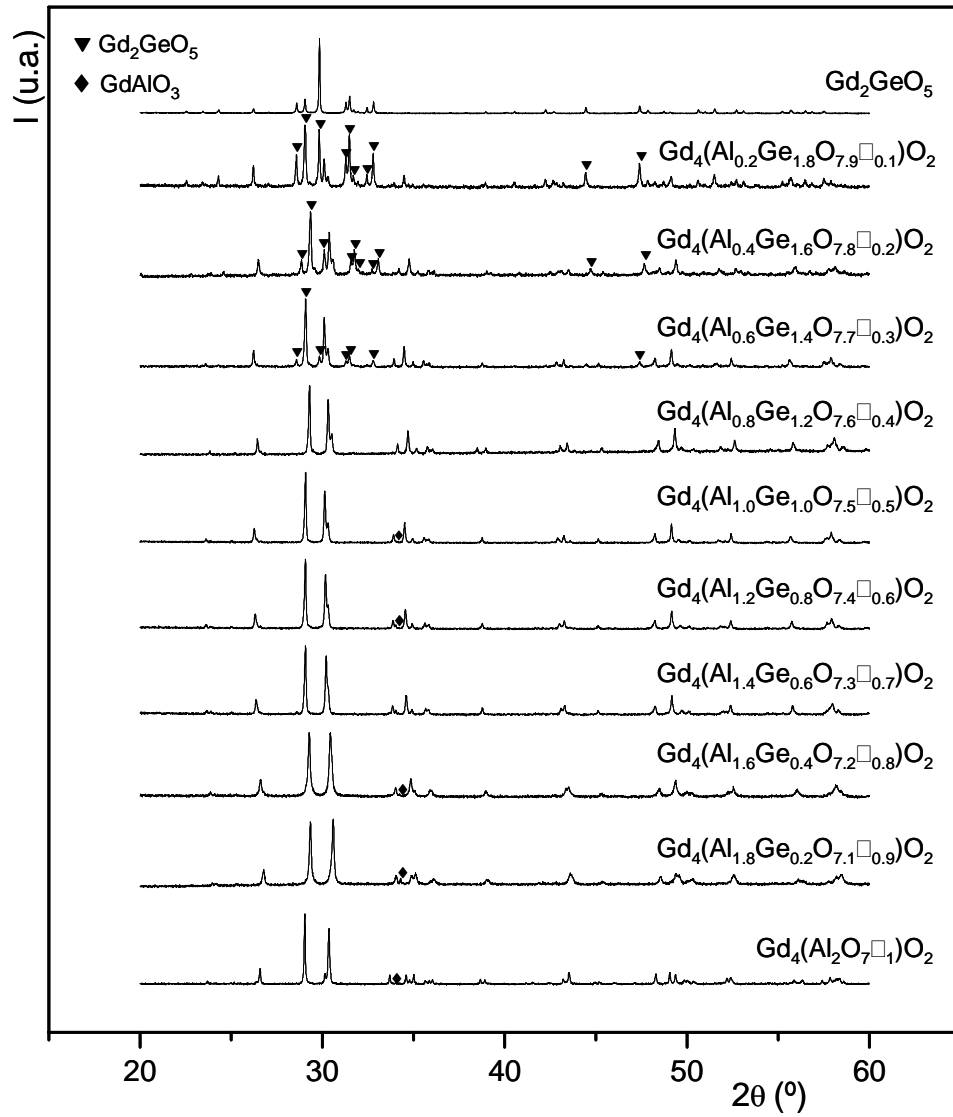


Figura 6.1. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de la serie $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ para las composiciones $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ y 2.0 . Se han etiquetado los principales picos debidos a las fases secundarias.

6.2.1.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.

Las estructuras cristalinas de todas las composiciones preparadas se han refinado por el método de Rietveld utilizando datos de difracción de rayos-X de laboratorio⁵. Se comenzó por el estudio de la composición $\text{Ge}_{0.0}$ usando como modelo de partida para los refinamientos la estructura obtenida para el $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ (sección 4.3.2) mediante un refinamiento combinado de datos de difracción de rayos-X de laboratorio de polvo y de neutrones. En el proceso del refinamiento, primero se reemplazó el átomo de La por Gd y el Ga por Al; a continuación se ajustaron secuencialmente los parámetros globales, los factores de escala de las fases secundarias, los parámetros atómicos posicionales y los factores de agitación térmica isotrópicos⁶ de la fase principal hasta convergencia. Este procedimiento se aplicó al resto de composiciones de cada serie partiendo de la estructura obtenida para $\text{Gd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ e introduciendo Ge en la posición del Al⁷.

Los análisis cuantitativos realizados por el método de Rietveld confirmaron que las muestras no son monofásicas y que el rango de la disolución sólida no es total. Las composiciones $\text{Ge}_{0.0}$, $\text{Ge}_{0.2}$, $\text{Ge}_{0.4}$, $\text{Ge}_{0.8}$ y $\text{Ge}_{1.0}$ contenían un 0.8(1), 2.5(1), 0.5(1), 1.8(1) y 0.6(1)% en peso de GdAlO_3 (ICSD 59848), respectivamente. Además, las muestras con mayor contenido en germanio, $\text{Ge}_{1.2}$, $\text{Ge}_{1.4}$ y $\text{Ge}_{1.6}$, contenían un 1.3(2), 24.2(2) y 47.0(3)% en peso de Gd_2GeO_5 (ICSD 61372), respectivamente. En base a estos resultados se ha establecido que el límite superior de existencia de la serie debe ser cercano a $x= 1.2$. En la figura 6.2 se representan dos regiones seleccionadas de los difractogramas de las composiciones $\text{Ge}_{0.8}$ y $\text{Ge}_{1.6}$

⁵ Todos los difractogramas se registraron usando radiación estrictamente monocromática, $\text{CuK}\alpha_1$, con las siguientes condiciones experimentales: 15 a 110° (2θ), tamaño de paso 0.017° y durante un tiempo total de medida de 2.5 h.

⁶ Las coordenadas atómicas y factores de agitación térmica de los átomos que ocupan el mismo sitio cristalográfico se ajustaron a ser iguales.

⁷ Esta última modificación necesitó lógicamente cambiar adecuadamente los factores de ocupación de los átomos de Al, Ge y O.

donde se observa el ajuste de los picos debidos a las fases secundarias. En la tabla 6.1 se muestran los grupos espaciales, parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

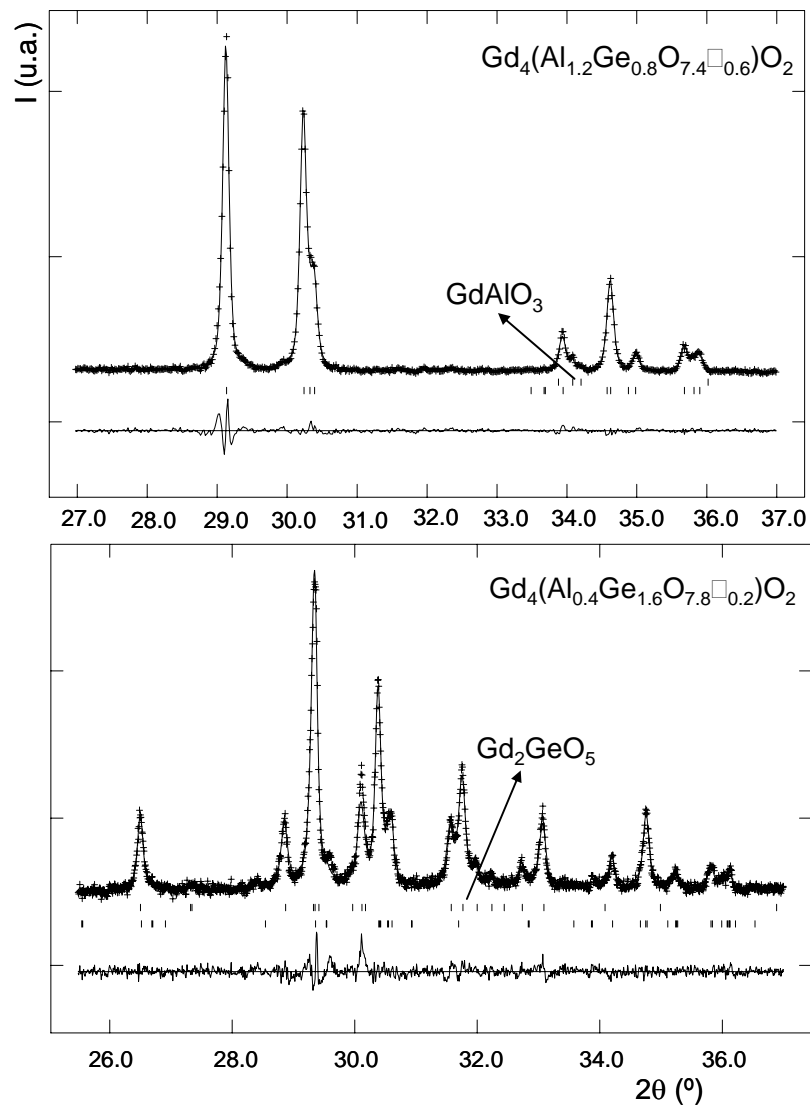


Figura 6.2. Regiones seleccionadas de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abajo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $Gd_4(Al_{0.4}Ge_{1.6}O_{7.8}\square_{0.2})O_2$ y $Gd_4(Al_{1.2}Ge_{0.8}O_{7.4}\square_{0.6})O_2$ en el grupo espacial $P2_1/n11$ en el que se observa con claridad como se segregan las fases secundarias. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 6.1. Parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad de $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ ($x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ y 1.2) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X.

	grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β / α (°)	V/Z (Å ³)
$Gd_4(Al_2O_7\square_1)O_2$	P12 ₁ /c1	7.5382(1)	10.6393(2)	11.2113(2)	108.989(1)	212.56(1)
$Gd_4(Al_{1.8}Ge_{0.2}O_{7.1}\square_{0.9})O_2$	P12 ₁ /c1	7.5387(3)	10.6208(5)	11.2721(5)	109.164(3)	213.13 (2)
$Gd_4(Al_{1.6}Ge_{0.4}O_{7.2}\square_{0.8})O_2$	P12 ₁ /c1	7.5429(3)	10.6079(4)	11.3389(8)	109.465(9)	213.85(2)
$Gd_4(Al_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3}\square_{0.7})O_2$	P2 ₁ /n11	10.6024(2)	10.7115(2)	3.7750(1)	89.984(8)	214.36(1)
$Gd_4(Al_{1.2}Ge_{0.8}O_{7.4}\square_{0.6})O_2$	P2 ₁ /n11	10.5872(3)	10.7272(3)	3.7748(1)	89.989(9)	214.35(1)
$Gd_4(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$	P2 ₁ /n11	10.5791(2)	10.7510(2)	3.7748(1)	90.030(5)	214.67(1)
$Gd_4(Al_{0.8}Ge_{1.2}O_{7.6}\square_{0.4})O_2$	P2 ₁ /n11	10.5741(4)	10.7681(4)	3.7748(1)	89.994(9)	214.90(2)

La estructura cambia a lo largo de la serie a medida que se van llenando las vacantes de oxígeno. El cambio estructural se produce de simetría monoclinica (grupo espacial P12₁/c1) con un volumen de celda unidad de 850.2 Å³ (Z= 4) para $Gd_4(Al_2O_7\square_1)O_2$ a una simetría intermedia “pseudo-ortorrómbica” (grupo espacial P2₁/n11) con un volumen de celda unidad de 429.8 Å³ (Z= 2) y con $\alpha \sim 90^\circ$ para $Gd_4(Al_{0.8}Ge_{1.2}O_{7.6}\square_{0.4})O_2$. Este cambio estructural se considera que tiene lugar a partir la composición $Ge_{0.6}$, aunque los datos de DRXLP no son definitivos en este punto.

Como se observa en la tabla 6.1, la variación del volumen a lo largo de la serie es muy pequeña (menor del 1%), este hecho puede deberse a la participación conjunta de dos factores: en primer lugar, el radio iónico de Shannon (1976) de los cationes Al³⁺ y Ge⁴⁺ en coordinación tetraédrica es idéntico ($r(Al^{3+})= r(Ge^{4+})= 0.39$ Å); y, en segundo lugar, para mantener la electroneutralidad de la estructura hay una concomitante introducción de oxígeno extra en una posición vacía que debería expandir la red.

6.2.2. Difracción de rayos-X sincrotón, DRXSP.

La estructura cristalina de $Ge_{1.0}$ no puede estudiarse por difracción de neutrones ya que el gadolinio presenta un elevado coeficiente de absorción de neutrones (20 veces superior al del Cd⁸). Por ello, se estudió mediante un refinamiento por el método de Rietveld con datos de rayos-X sincrotrón a temperatura ambiente (RT). Como modelo de partida se utilizó el refinamiento final obtenido por DRXLP al que se le sustituyó el conjunto de datos de DRXLP por el de DRXSP. En el proceso de refinamiento, primero se ajustaron los parámetros globales del difractograma y los parámetros que describen la forma de los picos. A continuación, se refinó la celdilla unidad y por último, los parámetros atómicos posicionales y los factores de agitación térmica isotrópicos⁹ hasta convergencia. La estructura contiene ocho átomos situados en la parte asimétrica de la celdilla unidad, todos ellos en posiciones especiales, existen veinticuatro parámetros posiciones variables y dos factores de agitación térmica. En la figura 6.3 se muestran los difractogramas de rayos-X sincrotrón experimental, calculado y la curva diferencia de la composición $Gd_4(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$ obtenidos mediante el refinamiento de datos DRXSP.

⁸ El Cd se utiliza para interrumpir el haz de neutrones por su elevada absorción.

⁹ Los factores de agitación térmica de los átomos de oxígeno O(1), O(2), O(4) y O(5) se ajustaron a ser iguales.

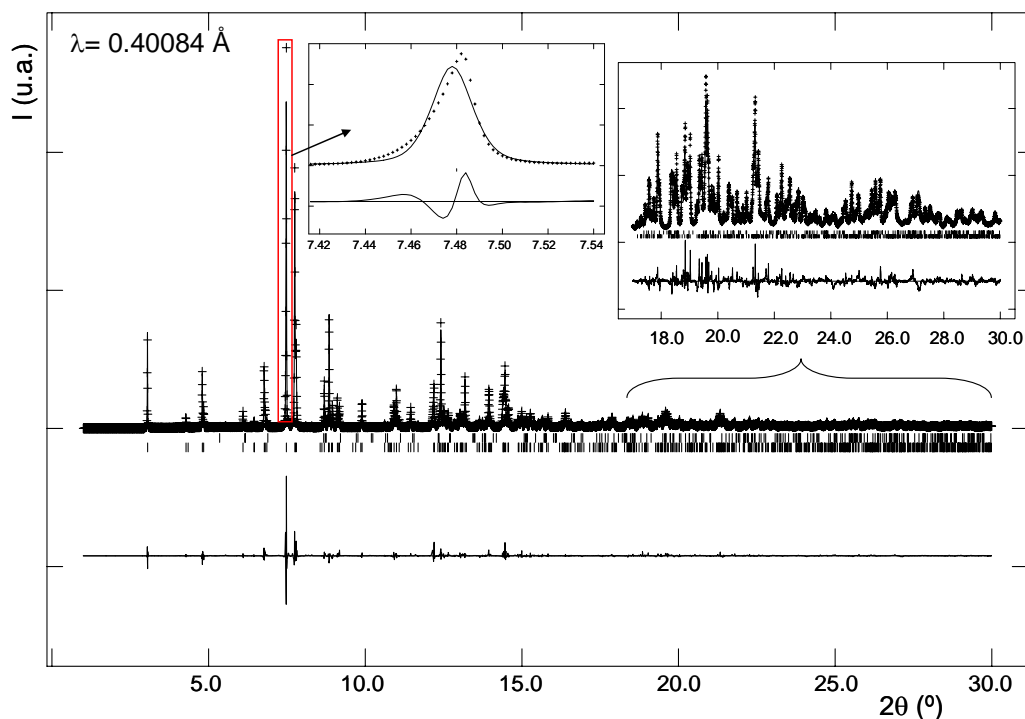


Figura 6.3. Difractogramas de rayos-X sincrotrón experimental (++++), calculado (—) y curva diferencia (abajo) de $Gd_4(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$ en el grupo espacial $P2_1/n11$ obtenidos en el refinamiento de rayos-X sincrotrón. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Algunas reflexiones del difractograma presentan un ensanchamiento anisotrópico de los picos, por ejemplo, en la parte central de la figura se ha representado una ampliación de la zona $7.42-7.54^\circ$ (2θ) donde se observa el ascenso asimétrico. Este comportamiento está relacionado con la presencia de modulaciones en la distribución del oxígeno a lo largo del eje a como ya demostraron en materiales similares Joubert *et al.* (2002) y Chesnaud *et al.* (2004) con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En la tabla 6.2 se muestran los parámetros de red, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos, obtenidos mediante el refinamiento de datos de DRXSP; y en la tabla 6.3 se muestran las principales distancias interatómicas.

Tabla 6.2. Parámetros de celda, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos de Gd₄(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}□_{0.5})O₂ obtenidos mediante el refinamiento de rayos-X sincrotrón a temperatura ambiente en el grupo espacial P2₁/n11.

a (Å)	10.5833(1)			
b (Å)	10.7500(1)	R_{wp} (%)	12.31	
c (Å)	3.7786(1)	R_p (%)	9.33	
α (°)	90.000(2)	R_F (%)	3.92	
V/Z (Å³)	214.947(4)			
	x	y	z	U_{iso} (Å²)
Gd(1)	0.1258(1)	0.0726(1)	0.2501(9)	0.009(1)
Gd(2)	0.4020(1)	0.2080(1)	0.7455(9)	0.014(1)
M^a	0.1793(3)	0.3774(3)	0.2894(9)	0.011(1)
O(1)	0.0037(8)	0.1064(9)	0.7133(9)	0.004(2)
O(2)	0.2696(9)	0.0279(9)	0.8305(9)	0.004(2)
O(3)^b	0.2303(9)	0.3851(9)	0.6707(9)	-0.006(5)
O(4)	0.2723(9)	0.2355(9)	0.2805(9)	0.004(2)
O(5)	0.0228(9)	0.3369(9)	0.2012(9)	0.004(2)

^a M= Al/Ge con factores de ocupación Al(1)= 0.46(1) y Ge(1)= 0.54. ^b Factor de ocupación nominal O(3): 0.75.

Tabla 6.3. Selección de las principales distancias de enlace (Å) de Gd₄(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}□_{0.5})O₂ obtenidas en el refinamiento de rayos-X sincrotrón a temperatura ambiente.

Gd(1)-O(1)	2.433(21)	Gd(2)-O(1)	2.272(10)	M-O(2)	1.713(12)
Gd(1)-O(1)	2.206(20)	Gd(2)-O(2)	2.412(11)	M-O(3)	2.400(20)
Gd(1)-O(1)	2.366(9)	Gd(2)-O(3)	2.647(13)	M-O(3)	1.541(19)
Gd(1)-O(2)	2.366(9)	Gd(2)-O(4)	2.249(24)	M-O(4)	1.815(10)
Gd(1)-O(2)	2.366(9)	Gd(2)-O(4)	2.461(25)	M-O(5)	1.745(10)
Gd(1)-O(3)	2.544(14)	Gd(2)-O(5)	2.171(19)	<M-O>	1.823
Gd(1)-O(4)	2.342(10)	Gd(2)-O(5)	2.498(20)		
Gd(1)-O(5)	3.049(10)	<Gd(2)-O>	2.378		
<Gd(1)-O>	2.456				

La estructura de Gd₄(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}□_{0.5})O₂ consiste en cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas infinitas distribuidas a lo largo del eje a con algunas interrupciones debido a la ocupación parcial del oxígeno O(3), ver figura 6.4. Para composiciones con x ≥ 0.6 (descritas en el grupo espacial P2₁/n11 con c/2) hay un solo oxígeno con factor de ocupación variable que une las cadenas de bipirámides trigonales a lo largo del eje c de la estructura.

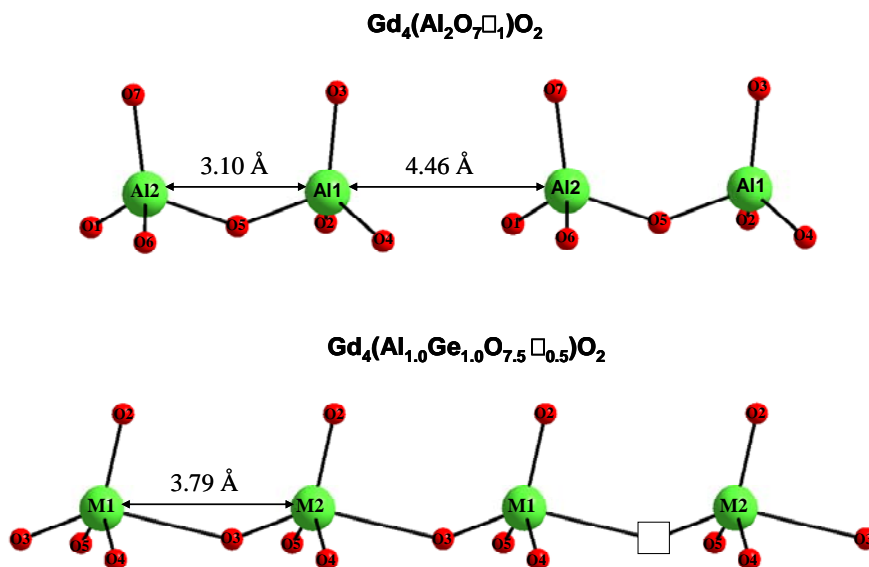


Figura 6.4. Detalle estructural de **a)** las unidades dialuminatos condensadas existentes en $Gd_4(Al_2O_7□_1)O_2$ mostrando la posición de la vacante y **b)** las cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas para $Gd_4(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}□_{0.5})O_2$ resaltando la posición parcialmente ocupadas de O(3).

6.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

6.3.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

El comportamiento térmico de todas las composiciones de la serie $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7-x/2}□_{1-x/2})O_2$ se estudió mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico. En la figura 6.5 se muestran las curvas ATD-TG obtenidas en aire para la composición $Ge_{0.6}$ como ejemplo representativo de la serie.

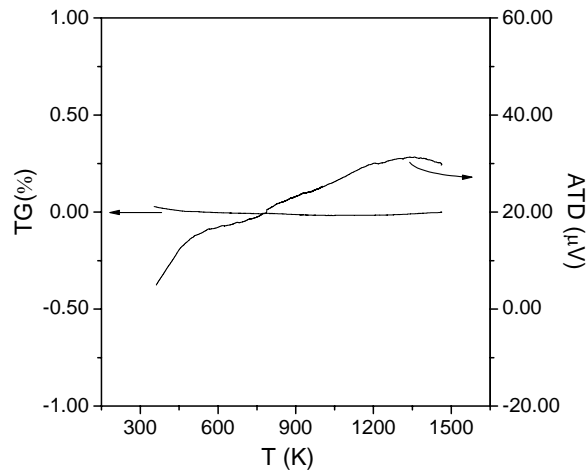


Figura 6.5. Curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico registradas durante la etapa de calentamiento para la composición $Gd_4(Al_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3}\square_{0.7})O_2$.

La muestra es térmicamente estable no observándose variación de masa significativa ni efectos térmicos apreciables¹⁰ en el rango de temperaturas medido (RT-1473 K).

6.4. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.

6.4.1. Sinterización y microestructura de los materiales.

Para conseguir pastillas densas las muestras se molieron en un molino vibratorio a una frecuencia de 15 Hz durante 20 minutos obteniéndose un tamaño medio de partícula de $\sim 1.5 \mu m$ (d_{50}). Las pastillas, de ~ 6 mm de diámetro y ~ 1 mm de espesor, se prepararon con ~ 0.08 g de muestra mediante un prensado uniaxial a 175 MPa durante aproximadamente 1 minuto. A continuación se sinterizaron a 1773 K durante 6 h a una velocidad de calentamiento de $5 K \cdot min^{-1}$. Las compactaciones obtenidas oscilaron entre el 90 y 99% respecto a la densidad teórica

¹⁰ La pequeña variación observada está caracterizada como propia del aparato de medida.

En la figura 6.6 se muestra dos imágenes de MEB de una pastilla del 98% de compactación para la composición $\text{Ge}_{1.0}$. La microestructura está definida por granos con un tamaño medio de $2 \mu\text{m}$ que no están perfectamente conectados entre sí, aunque tiene una porosidad baja. En ninguna de las composiciones estudiadas se ha detectado formación de fase líquida o segregaciones de fases en el límite de grano y tampoco se observa ningún indicio de contaminación debido a la etapa de molienda.

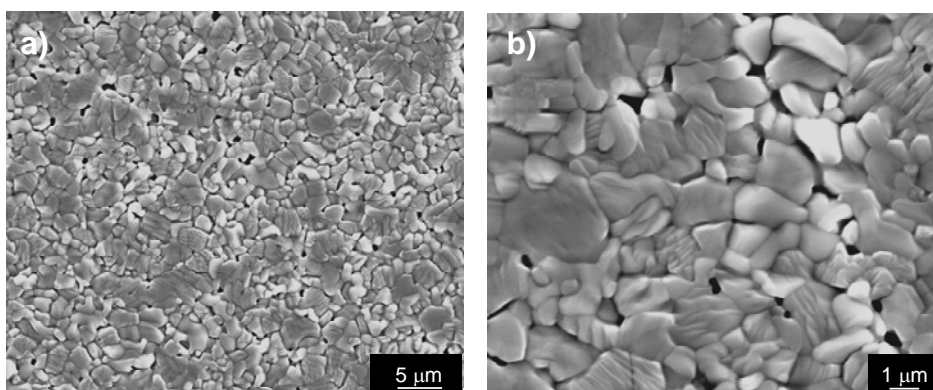


Figura 6.6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una pastilla de $\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.0}\text{Ge}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ con una compactación 98% a diferentes aumentos **a)** 2000 aumentos **b)** 6000 aumentos.

6.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

6.5.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21 \text{ atm}$.

En los gráficos de la figura 6.7 se representan los datos de impedancias al aire en diferentes formatos para la composición $\text{Ge}_{1.0}$, como ejemplo representativo de la serie.

En las figuras 6.7a y b se muestran los gráficos de Nyquist a dos temperaturas. A 773 K se observa un semicírculo casi sin deformar con una capacidad asociada en el máximo de $9.3 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ (7.38 kHz). A mayores temperaturas, 1073 K, aparece la contribución correspondiente a la respuesta

del electrodo como un nuevo arco de capacidad asociada al máximo de 0.01 $\mu F \cdot cm^{-1}$ (35 Hz). El origen de este proceso es la difusión del ion óxido a través del electrolito y el colapso de los mismos a su llegada al electrodo.

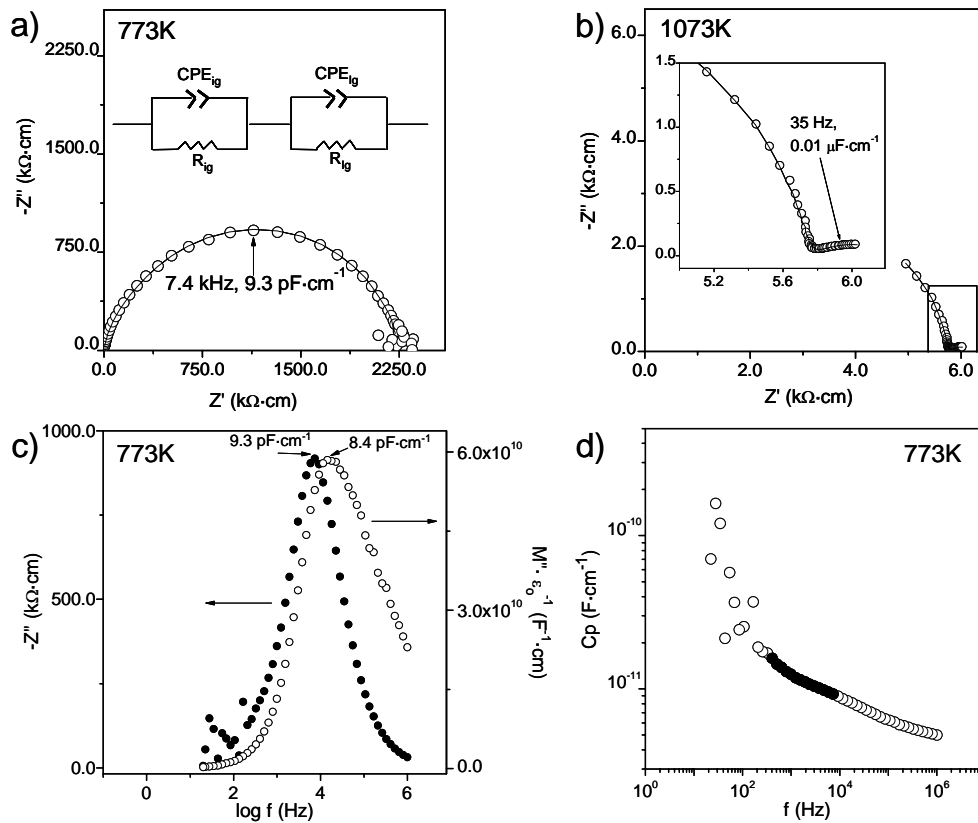


Figura 6.7. Gráficos de impedancias en diferentes formatos para $Gd_4(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$.
a) Diagrama de Nyquist a 773 K. En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan. La línea continua es el ajuste al modelo circuital indicado que ha sido realizado con el programa Zview.
b) Diagrama de Nyquist a 1073 K. En el gráfico interior se muestra una ampliación de la zona de baja frecuencia.
c) Parte imaginaria de la impedancia y del módulo eléctrico frente al logaritmo de la frecuencia a 773 K. Se indican los valores de capacidad asociados a los máximos de cada curva.
d) Variación de la parte real de la capacidad con la frecuencia en escala doble logarítmica a 773 K. Los puntos destacados muestran la relajación debida a la frontera de grano.

Para analizar la microestructura eléctrica del material en la figura 6.7c se han representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, $-Z''$, y la parte imaginaria del módulo complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia.

Como se observa, los máximos de ambas curvas están muy próximos entre sí, menos de un orden de magnitud en frecuencia, lo que implica que el pico de $-Z''$ está asociado con el mismo elemento RC responsable del pico de M'' . Sin embargo, las capacidades asociadas a los máximos ($9.3 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ para Z'' y $8.4 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ para M'') son algo mayores que las que corresponderían a una respuesta eléctrica propia del interior del grano ($\approx 3 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$), además, el pico de M'' muestra un hombro a más alta frecuencia que corresponde a una contribución de un elemento de mayor conductividad. Este pico no está bien definido a baja temperatura debido a la dispersión de los datos por la baja conductividad del material. Para caracterizar mejor el tipo de frontera de grano existente, en la figura 6.7d se ha representado la parte real de la capacidad compleja en función de la frecuencia en doble escala logarítmica a la misma temperatura. A frecuencias intermedias la curva muestra un claro fenómeno de relajación desde $\sim 9 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ a valores menores, siempre en el rango de los pF (puntos sombreados), conforme aumenta la frecuencia. Esta relajación se atribuye a la respuesta de un límite de grano con gran espesor o una resistencia de constricción en determinadas zonas del material, de tal manera, que los iones óxidos ven disminuida su movilidad al pasar de un grano a otro. Esta contribución domina el espectro de Nyquist y representa la mayor parte de la resistencia total de la pastilla. La descripción circuital que representa la microestructura eléctrica de la muestra está constituida por la asociación en serie de dos circuitos en paralelo $(R_{ig}-CPE_{ig})(R_{ig}-CPE_{ig})$, ver figura 6.7a. El rango de temperaturas en el que se ha efectuado el ajuste es 723-823 K. A modo de ejemplo, en la figura 6.7a se representan con línea continua el ajuste experimental a 773 K.

Los valores de la conductividad total (σ_T) se han obtenido gráficamente de los diagramas de Nyquist mediante el punto de corte a baja frecuencia del arco y/o el de la recta-arco del electrodo con el eje Z' y se representan en la figura 6.8 en un gráfico tipo Arrhenius. En la tabla 6.4 se muestra la

compactación de las pastillas (C), las conductividades totales a 973 K y las energías de activación (E_a).

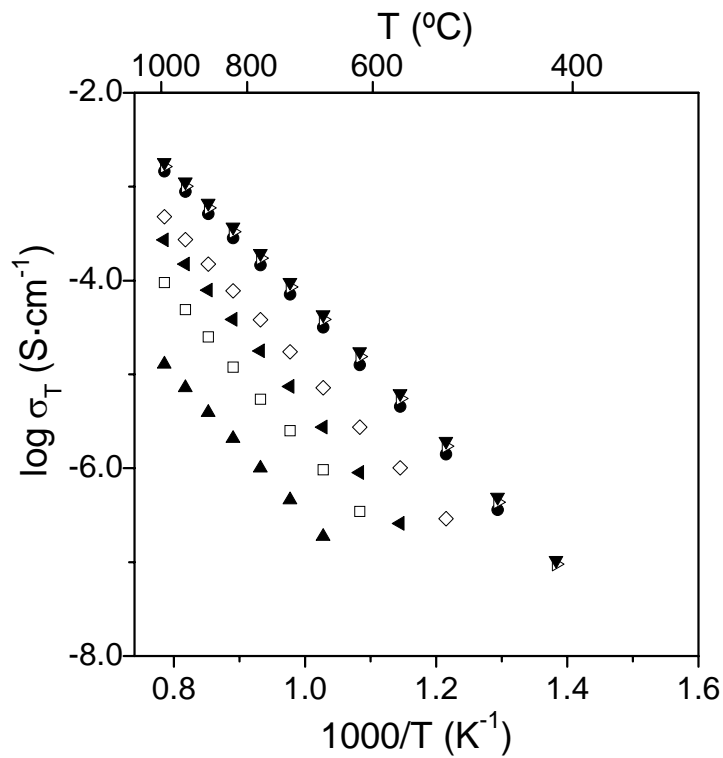


Figura 6.8. Gráfico tipo Arrhenius del logaritmo de la conductividad total frente a $1000/T$ para las composiciones $Gd_4(Al_2O_7\square_1)O_2$ (\blacktriangle), $Gd_4(Al_{1.8}Ge_{0.2}O_{7.1}\square_{0.9})O_2$ (\square), $Gd_4(Al_{1.6}Ge_{0.4}O_{7.2}\square_{0.8})O_2$ (\blacktriangleleft), $Gd_4(Al_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3}\square_{0.7})O_2$ (\diamond), $Gd_4(Al_{1.2}Ge_{0.8}O_{7.4}\square_{0.6})O_2$ (\bullet), $Gd_4(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$ (\blacktriangleright) y $Gd_4(Al_{0.8}Ge_{1.2}O_{7.6}\square_{0.4})O_2$ (\blacktriangledown).

Tabla 6.4. Compactación (C), conductividad total (σ_T) a 973 K y energías de activación (E_a) para la serie $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7-x/2}\square_{1-x/2})O_2$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ y 1.2).

Composición	C (%)	σ_T (973 K) ($S \cdot cm^{-1}$)	E_a (eV)
$Gd_4(Al_2O_7\square_1)O_2$	96	$1.9 \cdot 10^{-7}$	1.49(1)
$Gd_4(Al_{1.8}Ge_{0.2}O_{7.1}\square_{0.9})O_2$	96	$9.6 \cdot 10^{-7}$	1.61(1)
$Gd_4(Al_{1.6}Ge_{0.4}O_{7.2}\square_{0.8})O_2$	96	$2.7 \cdot 10^{-6}$	1.66(1)
$Gd_4(Al_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3}\square_{0.7})O_2$	90	$7.2 \cdot 10^{-6}$	1.48(1)
$Gd_4(Al_{1.2}Ge_{0.8}O_{7.4}\square_{0.6})O_2$	99	$3.2 \cdot 10^{-5}$	1.40(1)
$Gd_4(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$	98	$3.8 \cdot 10^{-5}$	1.40(1)
$Gd_4(Al_{0.8}Ge_{1.2}O_{7.6}\square_{0.4})O_2$	99	$4.3 \cdot 10^{-5}$	1.40(1)

La representación tipo Arrhenius está formada por un conjunto de líneas aproximadamente paralelas en las que existe una diferencia de conductividad de aproximadamente dos órdenes de magnitud entre el compuesto sin dopar, $\text{Ge}_{0.0}$ y las composiciones con contenido máximo en germanio, $\text{Ge}_{0.8}$, $\text{Ge}_{1.0}$ y $\text{Ge}_{1.2}$. Las energías de activación obtenidas oscilan entre 1.66(1) y 1.40(1) eV (composiciones $\text{Ge}_{0.4}$ y $\text{Ge}_{1.2}$, respectivamente). Esta pequeña variación a lo largo de la serie sugiere que el mecanismo de conducción de ion óxido no cambia en la misma.

En la figura 6.9 se muestra la variación de la conductividad total en aire en función de la composición a 973 K. Los valores aumentan ligeramente con el contenido en Ge hasta alcanzar un máximo para la composición $\text{Ge}_{1.2}$. Estos resultados indican que la mayor conductividad se consigue cuando aproximadamente la mitad de las vacantes de oxígeno de la estructura están ocupadas.

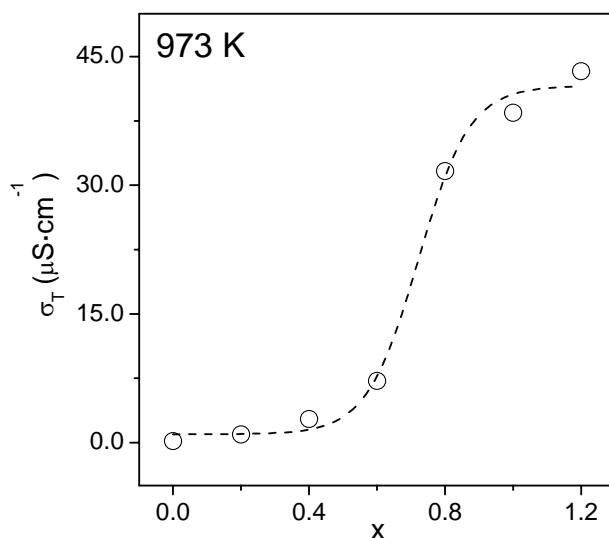


Figura 6.9. Variación de la conductividad total de la serie $\text{Gd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ y 1.2) en función de la composición a 973 K. La línea discontinua es una guía visual.

6.5.2. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(O_2) \leq 0.21$ atm.

En la figura 6.10 se representa la conductividad total frente a la presión parcial de oxígeno a 1173 K para la composición $Ge_{1.0}$ en el rango de presiones de oxígeno de 10^{-20} a 0.21 atm, como ejemplo representativo de la serie. La conductividad total es prácticamente independiente de la presión parcial de oxígeno en el rango de presiones medido, lo que sugiere que, los oxoaluminatos-germanatos de gadolinio presentan principalmente conductividad iónica, siendo prácticamente despreciable la contribución electrónica a la conductividad total del material.

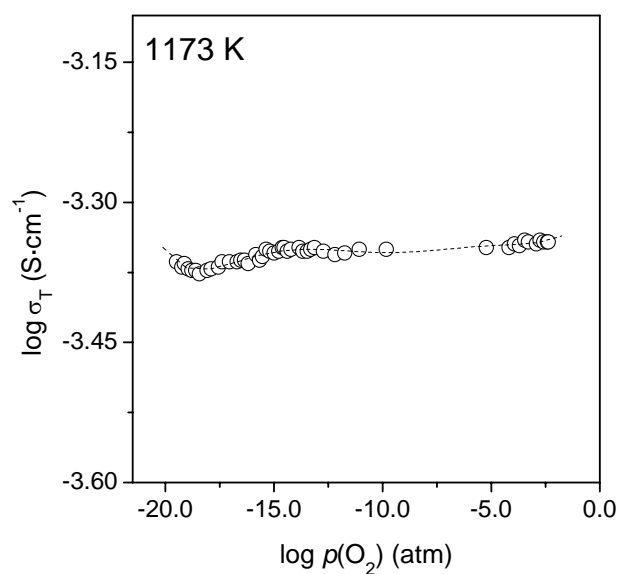


Figura 6.10. Conductividad total a 1173 K en función de la presión parcial de oxígeno para la muestra $Gd_4(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$. La línea discontinua es una guía visual.

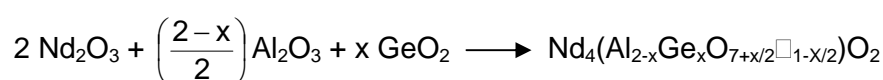
7. SERIES $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ (M= Si, Ge, Ti).

Este capítulo¹ se basa en el estudio de las series con contenido en oxígeno variable derivadas del compuesto $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ por sustitución parcial del catión Al^{3+} por Ge^{4+} , Ti^{4+} o Si^{4+} . Se ha llevado a cabo la preparación de los materiales mediante dos procedimientos sintéticos diferentes, se ha realizado un completo análisis de estabilidad junto a una detallada caracterización estructural incluyendo difracción de rayos-X de laboratorio de polvo y de neutrones. Por último, se han caracterizado eléctricamente mediante espectroscopía de impedancias.

7.1. SÍNTESIS.

7.1.1. Método cerámico.

La serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.2, 0.4$ y 0.6) se preparó por el método cerámico a partir de cantidades estequiométricas de Nd_2O_3 ² (Alfa, 99.999%), GeO_2 (Aldrich, 99.998%) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa, 99.997%), que se mezclaron, molturaron y calcinaron progresivamente hasta una temperatura de 1673 K, según la siguiente ecuación general:



Las mezclas iniciales se molturaron en un mortero de ágata durante 10 minutos y se precalcinaron a 1373 K durante 12 h en crisoles de Pt con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez frías, se molturaron de nuevo en un mortero de ágata hasta obtener un polvo suelto y se

¹ Los resultados más relevantes de este capítulo se han publicado como "Stability and oxide ion conductivity in rare earth aluminium cuspidines", Journal of Solid State Chemistry 2006, 179, 3445-3455. (ver publicaciones)

² El óxido de neodimio se descarbonató por calcinación a 1273 K durante 2 h a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez extraído el crisol del horno, el enfriamiento se realizó en un desecador con P_2O_5 y KOH.

homogenizaron durante 3 h en un molino planetario³, se prensaron⁴ y se sometieron a un segundo tratamiento térmico a 1673 K durante 48 h en crisoles tipo ZGS (Pt-10%Rh). En cada tratamiento térmico se pesaron los crisoles antes y después del proceso para controlar la posibilidad de una pérdida de peso ligada a la volatilización del Ge a esas temperaturas y tiempos. De ahora en adelante se denominará a cada una de las composiciones nominales como Ge_x para la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4$ y 0.6). En la figura 7.1 se muestran los difractogramas de DRXLP para las composiciones nominales $\text{Ge}_{0.0}$, $\text{Ge}_{0.2}$, $\text{Ge}_{0.4}$ y $\text{Ge}_{0.6}$ preparadas a 1673 K durante 48 h.

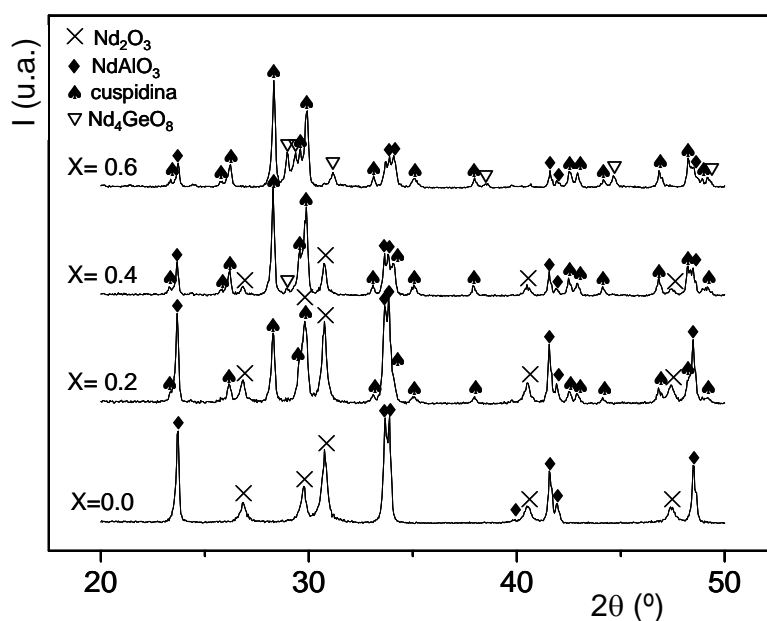


Figura 7.1. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de los productos obtenidos por síntesis cerámica a partir de cantidades estequiométricas de Nd_2O_3 , GeO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para obtener los compuestos $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4$ y 0.6).

³ A 100 r.p.m y divididos en 9 períodos de 20 min, separados por pausa de 3 min y alternando el sentido de giro en cada etapa.

⁴ Mediante un prensado uniaxial a 100 MPa durante un minuto en un troquel de 16 mm de diámetro.

Para “Ge_{0.0}” no se observan los picos de la cuspidina estando presentes únicamente las reflexiones de las fases NdAlO₃ y Nd₂O₃. La cantidad de estas impurezas va disminuyendo y la intensidad de los picos de la cuspidina va aumentando conforme se incrementa el contenido en Ge a lo largo de la serie, demostrando el efecto positivo de la sustitución iónica Al³⁺/Ge⁴⁺ en la estabilización de estos compuestos. Las composiciones más ricas en Ge (x ≥ 0.4) presentan además Nd₄GeO₈ (PDF 83-2423) como fase secundaria. Como consecuencia de estos resultados, la preparación de los productos se abordó siguiendo un método basado en la obtención de precursores.

7.1.2. Método de precursores: Liofilización.

La liofilización es un método alternativo de síntesis basado en precursores muy usado desde hace años, tanto en la industria farmacéutica como en la alimenticia. La liofilización consiste en la sublimación a vacío del disolvente de una disolución congelada con los cationes metálicos en la estequiometría requerida. Este proceso conduce a un sólido, normalmente amorfo, que se somete posteriormente a una calcinación, a temperatura relativamente baja, para obtener una fase cristalina con un tamaño de partícula generalmente nanométrico.

El método de liofilización parte de disoluciones acuosas de los elementos formando un compuesto de coordinación con ácido etilendiamintetraacético (H₄-EDTA); de esta forma se garantiza la homogeneidad catiónica y se favorece la difusión de los iones aumentando la velocidad de reacción y disminuyendo la temperatura de síntesis. Estas dos características hacen a este método muy atractivo para la preparación de materiales metaestables a alta temperatura.

Las series $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ (M= Si, x= 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6; M= Ge, x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 y 1.0 y M= Ti, x= 0.1, 0.2, 0.4 y 0.8) se prepararon por el método de liofilización obteniendo compuestos de coordinación “*in situ*” a partir de disoluciones acuosas de los elementos y $\text{H}_4\text{-EDTA}$. En todos los casos se utilizó una disolución de $\text{H}_4\text{-EDTA}$ 0.55 M y una relación molar catión/ $\text{H}_4\text{-EDTA}$ igual a 1.1. Las disoluciones de los diferentes complejos se obtuvieron de la siguiente manera:

Nd) Se preparó una disolución de nitrato de neodimio disolviendo Nd_2O_3^5 en el mínimo volumen posible de ácido nítrico diluido (1:1). A continuación, se aumentó el pH cuidadosamente hasta 4 con NH_3 (ac) (1:1) y, por último, se añadió $\text{H}_4\text{-EDTA}$ bajo agitación constante manteniendo el pH entre 4-6 adicionando simultáneamente NH_3 (ac). Valores de pH inferiores o superiores provocan la precipitación del $\text{H}_4\text{-EDTA}$ o del óxido de neodimio hidratado, respectivamente.

Ge) El GeO_2 amorfo es soluble en agua dando una disolución con un pH aproximado de 5. La cantidad necesaria se disolvió en el mínimo volumen de agua y a continuación, se le adicionó lentamente el $\text{H}_4\text{-EDTA}$ hasta alcanzar un pH comprendido entre 4-6; de forma simultánea el pH de la disolución se controla adicionando NH_3 (ac) para evitar una disminución del mismo por debajo de 4 que provocaría la precipitación del $\text{H}_4\text{-EDTA}$.

Al) La disolución de Al^{3+} se preparó a partir del $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ comercial cuyo grado exacto de hidratación se determinó por análisis termogravimétrico. Esta disolución tiene un pH inicial de aproximadamente 2, que se incrementó hasta 4 adicionando NH_3 (ac) (1:1). La etapa de formación del complejo de coordinación con los iones Al^{3+} se realizó cuidadosamente manteniendo el pH entre 4-6 con NH_3 (ac) y bajo agitación continua para

⁵ El óxido de neodimio se descarbonató por calcinación a 1273 K durante 2 h a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez extraído el crisol del horno, el enfriamiento se realizó en un desecador con P_2O_5 y KOH.

evitar la precipitación del óxido de aluminio hidratado o del H₄-EDTA a valores más altos o bajos de pH, respectivamente.

Ti y Si) Las disoluciones de titanio y silicio se prepararon pesando la cantidad estequiométrica de isopropóxido de titanio, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, y de tetraetoxisilano, C₈H₂₀O₄Si, (reactivos líquidos), respectivamente sobre etanol absoluto para evitar la hidrólisis del reactivo. A continuación se añadió H₄-EDTA manteniendo una continua y vigorosa agitación hasta alcanzar un valor de pH final comprendido entre 4-6.

Las disoluciones individuales se mezclaron y se concentraron por evaporación hasta un volumen final de 100 mL. A continuación, se llevó a cabo la etapa de congelación goteando lentamente la disolución desde un embudo de decantación a un vaso de precipitados lleno con nitrógeno líquido. Esta etapa se realiza bajo agitación constante con una varilla de vidrio para evitar que las gotas congeladas se aglomeren. El proceso de congelación es inmediato y transcurre sin la formación de gradientes de concentración en las gotas congeladas.

El sólido se introduce en un liofilizador⁶ durante aproximadamente 2 días para eliminar el agua contenida en el producto. Una vez seco, se trasvasa a una cápsula de porcelana y se calcina a 573 K durante 30 minutos. En este proceso, los nitratos y las especies orgánicas sufren auto-ignición provocando la liberación de una gran cantidad de gases. El producto resultante, un polvo negro muy voluminoso, se molturó en un mortero de ágata durante 10 minutos y se calcinó a 873 K durante 6 h para completar la descomposición térmica; obteniéndose un precursor amorfo, de color violeta claro, libre de restos carbonosos. La temperatura a la que la descomposición térmica se completa se seleccionó a partir de un análisis termogravimétrico. En la figura 7.2 se muestra la curva de TG obtenida en aire para la muestra

⁶ Modelo Heto Lyolab 3000.

liofilizada que da lugar a la estequiometría $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ por descomposición térmica, como ejemplo representativo de la serie. Como se observa, la masa permanece prácticamente constante a partir de 900 K.

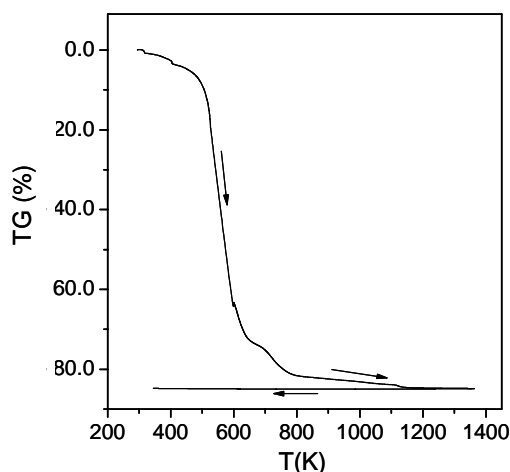


Figura 7.2. Curva termogravimétrica registrada durante las etapas de calentamiento y enfriamiento para la composición $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$.

Para obtener materiales cristalinos, las muestras se calcinaron a diferentes temperaturas comprendidas entre 873 y 1273 K (1173 K para la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$) durante 6 h. En la figura 7.3 se muestra la evolución con la temperatura de los difractogramas de $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ obtenido mediante el método de liofilización y calcinado durante 6 h a diferentes temperaturas donde se puede comprobar como a alta temperatura el producto cristaliza con estructura tipo cuspidina y sin fases secundarias. El polvo obtenido a 973 K está formado por láminas de aproximadamente 15-20 μm de tamaño (figura 7.4a), que se transforman a 1273 K en una fase muy cristalina formada por aglomerados de pequeños granos (figura 7.4b) con un área superficial BET de $\sim 8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, calculada a partir de la medida de adsorción/desorción de N_2 a 77 K.

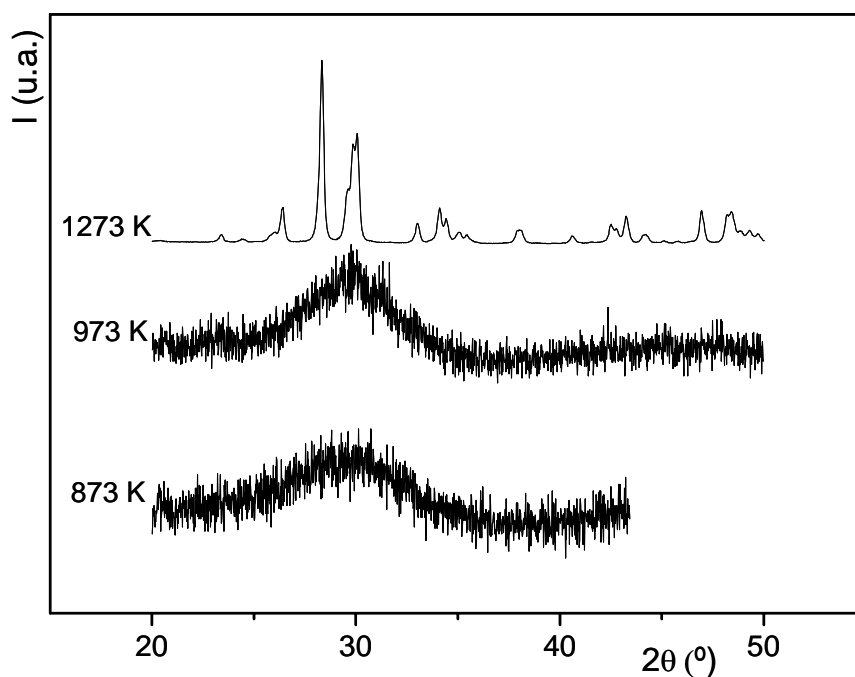


Figura 7.3. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo para la estequiometría nominal $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ preparada por el método de liofilización y calcinada durante 6 h a las temperaturas indicadas.

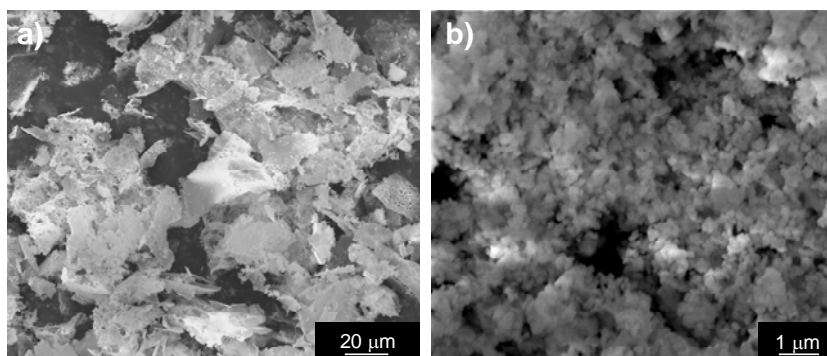


Figura 7.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ preparada por liofilización y calcinada a **a)** 973 K y **b)** 1273 K.

De ahora en adelante se denominará a cada una de las composiciones nominales como NdSi_x , NdGe_x y NdTi_x para las series $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.6), $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x =$

0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 y 1.0) y $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.8).

7.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

7.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.

$\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$.

En la figura 7.5 se representan los difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de los compuestos con estequiometría nominal $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.6).

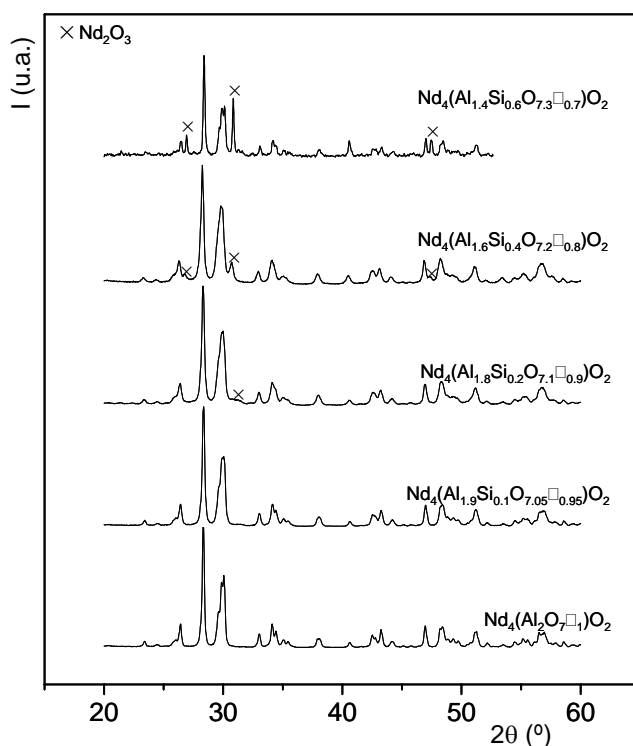


Figura 7.5. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ para las composiciones $x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$, y 0.6. Se han etiquetado los principales picos debidos a las fases secundarias.

Todas las composiciones de la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ se obtuvieron como materiales cristalinos a 1273 K, siendo la estructura tipo cuspidina la fase dominante. En estas condiciones sintéticas las muestras no son monofásicas en todo el rango composicional ensayado. Para las composiciones con $x \geq 0.2$ se segrega Nd_2O_3 (marcado en la figura con el símbolo \times , PDF 74-2139) como fase secundaria.

$\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$.

En la figura 7.6 se representan los difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de todos los compuestos con estequiometría nominal $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ y 1.0) obtenidos mediante el método de liofilización.

Todas las composiciones se obtuvieron como materiales cristalinos, siendo la estructura cuspidina la fase dominante en las condiciones sintéticas empleadas. Se identificaron pequeñas cantidades de NdAlO_3 (marcado en la figura con el símbolo \blacklozenge , PDF 76-1336) en todas las composiciones preparadas; para las composiciones más ricas en germanio ($x \geq 0.8$) aparecen además varios picos de Nd_2O_3 (marcado en la figura con el símbolo \times , PDF 74-2139) como fase secundaria.

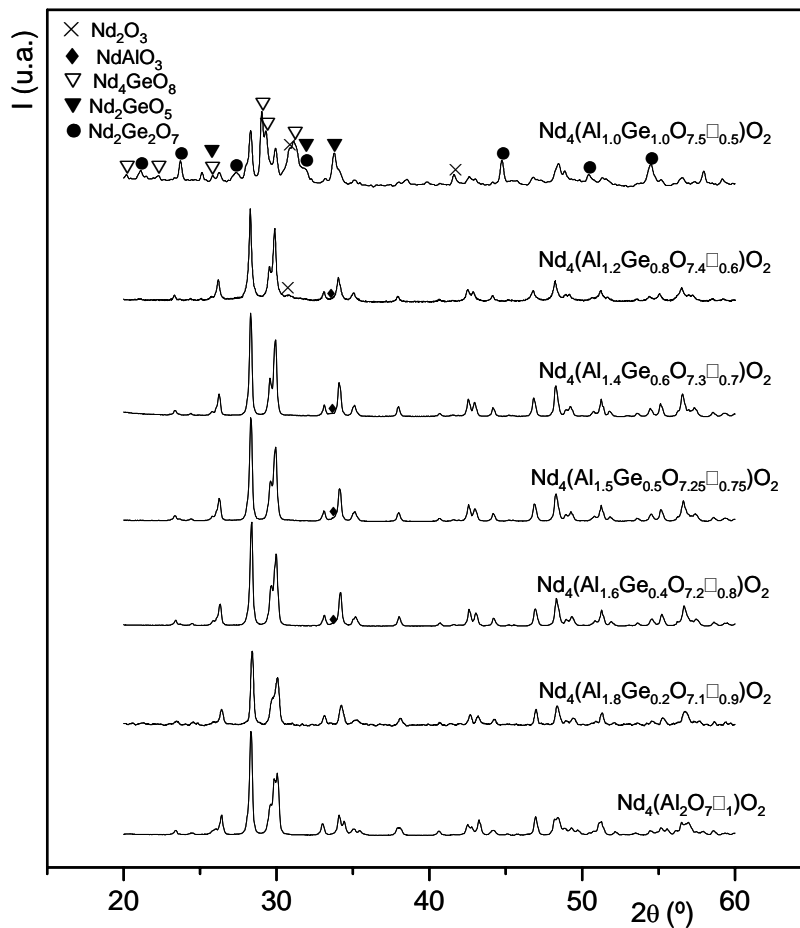


Figura 7.6. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ para las composiciones $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ y 1.0 obtenidas mediante el método de liofilización y calcinadas 6 h a 1273 K. Se han etiquetado los principales picos debidos a las fases secundarias.

$Nd_4(Al_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$

En la figura 7.7 se representan los difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de los compuestos con estequiometría nominal $Nd_4(Al_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ ($x= 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.8).

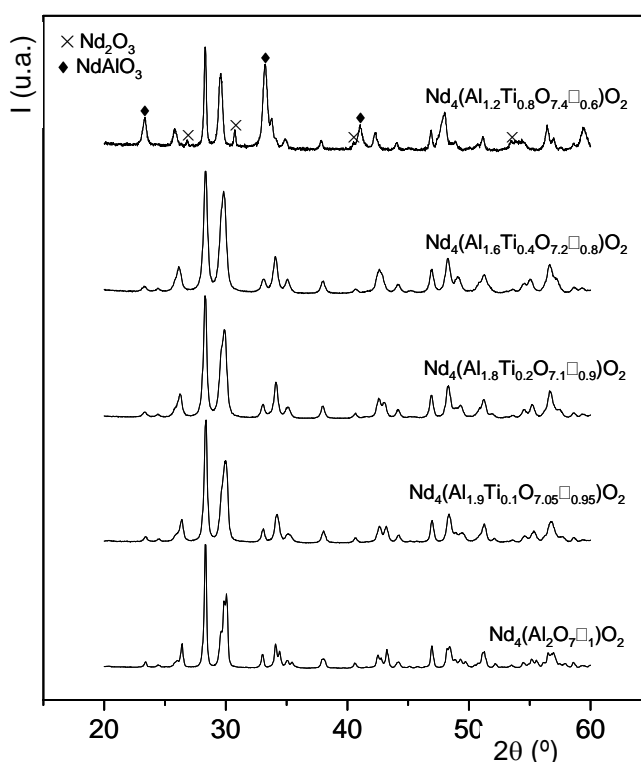


Figura 7.7. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de la serie $Nd_4(Al_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ para las composiciones $x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.8 . Se han etiquetado los principales picos debidos a las fases secundarias.

Todas las composiciones de la serie $Nd_4(Al_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ se obtuvieron como materiales cristalinos a 1173 K, siendo la estructura tipo cuspidina la fase dominante. En estas condiciones sintéticas las muestras no son monofásicas en todo el rango composicional. En las de mayor contenido en titanio se segrega $NdAlO_3$ (marcado en la figura con el símbolo ♦, PDF 76-1336) y Nd_2O_3 (marcado en la figura con el símbolo ×, PDF 74-2139) como

fases secundarias. Calcinaciones a mayores temperaturas provocan la descomposición del material.

7.2.1.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld.

Las estructuras cristalinas de todas las composiciones se han refinado por el método de Rietveld utilizando datos de difracción de rayos-X de laboratorio⁷. Se ha utilizado como modelo de partida la estructura obtenida para el $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ (sección 4.3.2) mediante un refinamiento combinado de datos de difracción de rayos-X de laboratorio de polvo y de neutrones donde se modificaron convenientemente el tipo de átomos y los factores de ocupación. El proceso de refinamiento se realizó siguiendo la misma metodología que en los otros capítulos, es decir, primero los parámetros globales seguidos de los factores de escala de las fases secundarias, los parámetros atómicos posicionales y los factores de agitación térmica isotrópicos de la fase principal hasta convergencia.

$\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\text{□}_{1-x/2})\text{O}_2$.

Los análisis cuantitativos realizados por el método de Rietveld indicaron que las composiciones $\text{NdSi}_{0.2}$ y $\text{NdSi}_{0.4}$ contenían un 1.9(1) y 6.3(1)% en peso de Nd_2O_3 (ICSD 28180), respectivamente. En base a estos resultados se ha establecido que el límite de solubilidad de la serie debe ser muy cercano a $x=0.2$. En la figura 7.8 se representa una región seleccionada de los difractogramas de la composición $\text{NdSi}_{0.4}$ donde se observa el ajuste de los picos debidos a la fase secundaria. En la tabla 7.1 se muestran los parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

⁷ Todos los difractogramas se registraron usando radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ e idénticas condiciones experimentales: rendijas 2, 2, y 0.2 mm, de 15 a 110° (2 θ), tamaño de paso 0.03 $^\circ$ y 16 s de tiempo de conteo por paso.

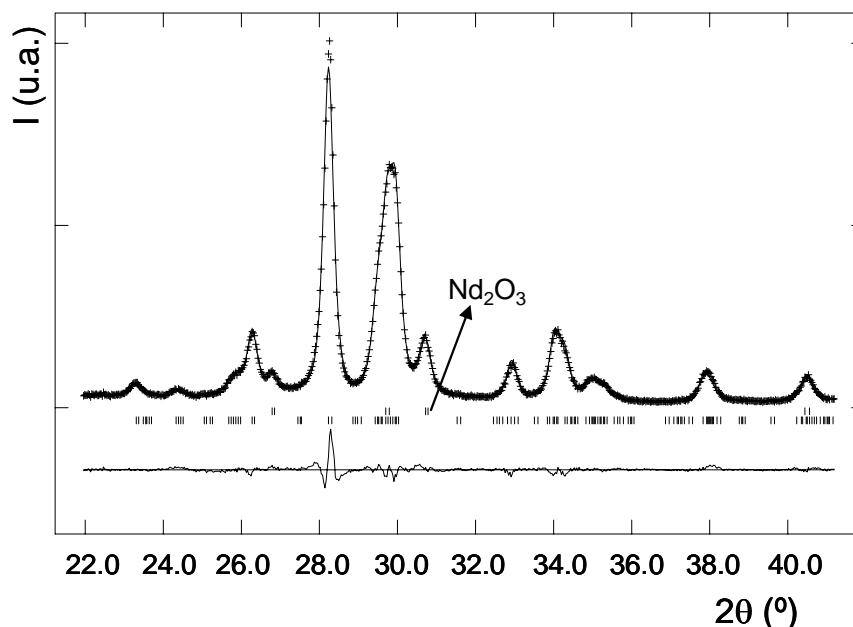


Figura 7.8. Región seleccionada de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abajo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$ en el grupo espacial $\text{P12}_1/\text{c1}$ en el que se observa con claridad como se segrega la fase secundaria. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 7.1. Parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.4) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X en el grupo espacial $\text{P12}_1/\text{c1}$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	7.7393(2)	10.8538(2)	11.3079(2)	109.450(1)	223.92(1)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{7.05}\square_{0.95})\text{O}_2$	7.7420(3)	10.8571(4)	11.3141(4)	109.485(2)	224.14(2)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{7.1}\square_{0.9})\text{O}_2$	7.7440(3)	10.8597(5)	11.3190(5)	109.534(3)	224.28(2)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$	7.7411(4)	10.8537(6)	11.3255(6)	109.568(3)	224.15(2)

El volumen de la celdilla unidad aumenta ligeramente a lo largo de la serie hasta alcanzar un valor máximo para la composición $\text{NdSi}_{0.2}$ a partir del cual permanece prácticamente constante. Esta tendencia no está de acuerdo con la variación del radio iónico de Shannon de los cationes en coordinación tetraédrica ($r(\text{Al}^{3+})= 0.39 \text{ \AA}$ y $r(\text{Si}^{4+})= 0.26 \text{ \AA}$). Este ligero aumento se debe a que para mantener la electroneutralidad de la estructura tiene lugar una

introducción de oxígeno extra en una posición vacía que expande la red a lo largo de los ejes *b* y *c*. Este hecho prevalece sobre la diferencia de radios iónicos y es lo que conduce al ligero aumento observado.



Los análisis cuantitativos realizados por el método de Rietveld confirmaron que las muestras no son monofásicas en todo el rango de composiciones ensayadas. Las composiciones $\text{NdGe}_{0.4}$, $\text{NdGe}_{0.5}$, $\text{NdGe}_{0.6}$ y $\text{NdGe}_{0.8}$ contenían un 1.2(1), 1.6(1), 1.4(1) y 1.3(1)% en peso de NdAlO_3 (ICSD 35444), respectivamente. Además, las muestras más ricas en germanio, $\text{NdGe}_{0.8}$ y $\text{NdGe}_{1.0}$, contenían un 1.9(1)% en peso de Nd_2O_3 (ICSD 28180) ($x=0.8$) y un 1.1(1), 11.8(3), 47.5(9) y 22.9(9)% en peso de Nd_2O_3 , Nd_4GeO_8 (ICSD 200667), $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (ICSD 37000) y Nd_2GeO_5 (ICSD 63624) ($x=1.0$), respectivamente. En base a estos resultados se ha establecido que el límite de solubilidad de la serie debe ser muy cercano a $x=0.6$. En la figura 7.9 se representa una región seleccionada de los difractogramas de la composición $\text{NdGe}_{0.6}$ donde se observa el ajuste de los picos debidos a la fase secundaria. En la tabla 7.2 se muestran los parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

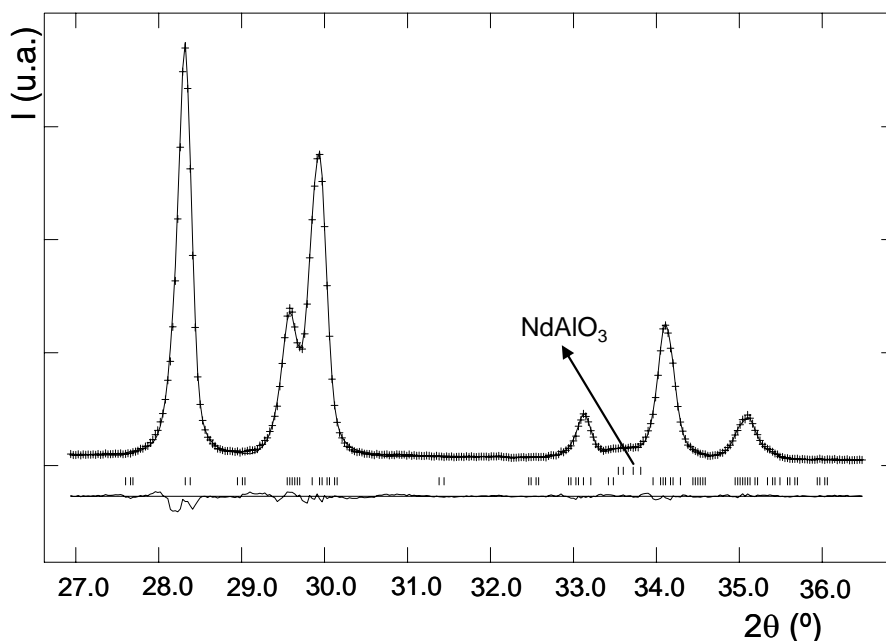


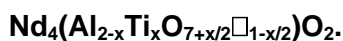
Figura 7.9. Región seleccionada de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abajo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ en el grupo espacial $P12_1/c1$ en el que se observa con claridad como se segrega la fase secundaria. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 7.2. Parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ y 0.8) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X en el grupo espacial $P12_1/c1$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	7.7393(2)	10.8538(2)	11.3079(2)	109.450(1)	223.92(1)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{7.1}\square_{0.9})\text{O}_2$	7.7449(3)	10.8382(4)	11.3587(4)	109.720(3)	224.38(2)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$	7.7469(2)	10.8259(3)	11.3929(9)	109.860(9)	224.66(1)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$	7.7494(2)	10.8209(3)	11.3987(8)	109.844(9)	224.77(1)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$	7.7563(2)	10.8147(4)	11.4118(5)	109.931(5)	224.98(2)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.2}\text{Ge}_{0.8}\text{O}_{7.4}\square_{0.6})\text{O}_2$	7.7629(3)	10.8122(5)	11.4155(7)	109.814(7)	225.35(2)

La variación del volumen a lo largo de la serie es muy pequeña (menos de un 1% en volumen) debida a la participación conjunta de tres factores: en primer lugar, el tamaño del radio iónico de Shannon (1976) de los cationes Al^{3+} y Ge^{4+} en coordinación tetraédrica es idéntico ($r(\text{Al}^{3+})= r(\text{Ge}^{4+})=$

0.39 Å); en segundo lugar, para mantener la electroneutralidad de la estructura hay una introducción de oxígeno extra en una posición vacía que debería expandir la estructura a lo largo de los ejes *b* y *c*; y, por último, tiene lugar una distribución del oxígeno extra entre dos sitios disponibles que además cambia a lo largo de la serie.



Los análisis cuantitativos realizados por el método de Rietveld indicaron que las composiciones $\text{NdTi}_{0.1}$ y $\text{NdTi}_{0.2}$ calcinadas a 1273 K contenían un 1.8(1) y 7.9(2)% en peso de Nd_2O_3 (ICSD 28180) y NdAlO_3 (ICSD 35444) ($x= 0.1$), respectivamente y un 3.0(1)% de NdAlO_3 ($x= 0.2$). Cuando la calcinación se realiza a 1173 K sólo la muestra con mayor contenido en titanio, $\text{NdTi}_{0.8}$, contenía un 3.8(1) y 34.7(2)% en peso de Nd_2O_3 y NdAlO_3 , respectivamente. En base a estos resultados se ha establecido que el límite de solubilidad de la serie debe ser muy cercano a $x= 0.6$. En la figura 7.10 se representa una región seleccionada de los difractogramas de la composición $\text{NdTi}_{0.8}$ calcinada a 1173 K. En la tabla 7.3 se muestran los parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

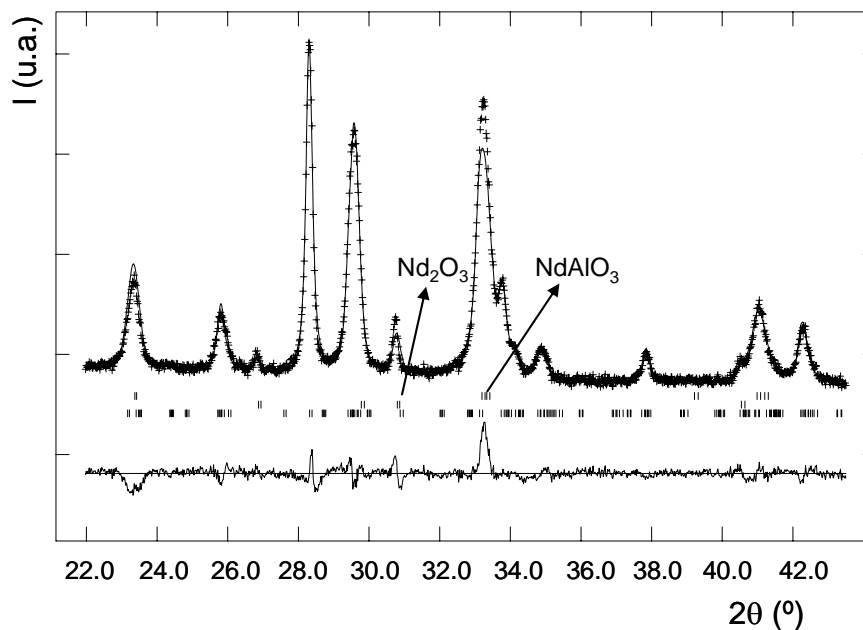


Figura 7.10. Región seleccionada de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abajo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{7.4}\square_{0.6})\text{O}_2$ en el grupo espacial $P12_1/c1$ en el que se observa con claridad como se segregan las fases secundarias. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 7.3. Parámetros de celda y volúmenes por fórmula unidad de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2$ y 0.4) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X en el grupo espacial $P12_1/c1$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	7.7393(2)	10.8538(2)	11.3079(2)	109.450(1)	223.92(1)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{7.05}\square_{0.95})\text{O}_2$	7.7468(3)	10.8484(5)	11.3456(5)	109.627(3)	224.52(2)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{7.1}\square_{0.9})\text{O}_2$	7.7483(4)	10.8360(6)	11.4024(7)	110.033(5)	224.85(1)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$	7.7471(3)	10.8281(6)	11.4350(9)	109.701(9)	225.77(2)

El volumen de la celdilla unidad aumenta a lo largo de la serie en buen acuerdo con la variación del radio iónico de Shannon (1976) de los cationes en coordinación tetraédrica ($r(\text{Al}^{3+})= 0.39$ y $r(\text{Ti}^{4+})= 0.42$ Å) y con la introducción de oxígeno extra en las posiciones vacantes para mantener la electroneutralidad.

En las oxocuspaldas de neodimio y aluminio no se puede establecer una rigurosa dependencia de la solubilidad catiónica con el radio iónico de los dopantes debido a que la estabilidad de estas fases está íntimamente ligada con la naturaleza del catión introducido.

Debido al pequeño rango de existencia de la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x < 0.2$), a partir de ahora sólo se tendrán en cuenta para los siguientes estudios las series con Ge y Ti.

7.2.2. Difracción de rayos-X de laboratorio y de neutrones, DRXLP y DNP.

Las estructuras cristalinas de $\text{NdGe}_{0.0}$ y $\text{NdGe}_{0.5}$ a temperatura ambiente (RT) se estudiaron mediante un refinamiento combinado por el método de Rietveld con datos de rayos-X de laboratorio y de neutrones. Como modelos de partida se utilizaron los refinamientos finales obtenidos por DRXLP a los que se les incluyó el conjunto de datos de neutrones. Los refinamientos se han realizado siguiendo la misma metodología detallada en capítulos anteriores.

En la figura 7.11 se muestran los difractogramas de neutrones experimentales, calculados y las curvas diferencia de las dos composiciones obtenidos mediante el refinamiento combinado de datos de DRXLP y DNP. En las tablas 7.4, 7.5, 7.6 y 7.7 se muestran los resultados más relevantes de los refinamientos.

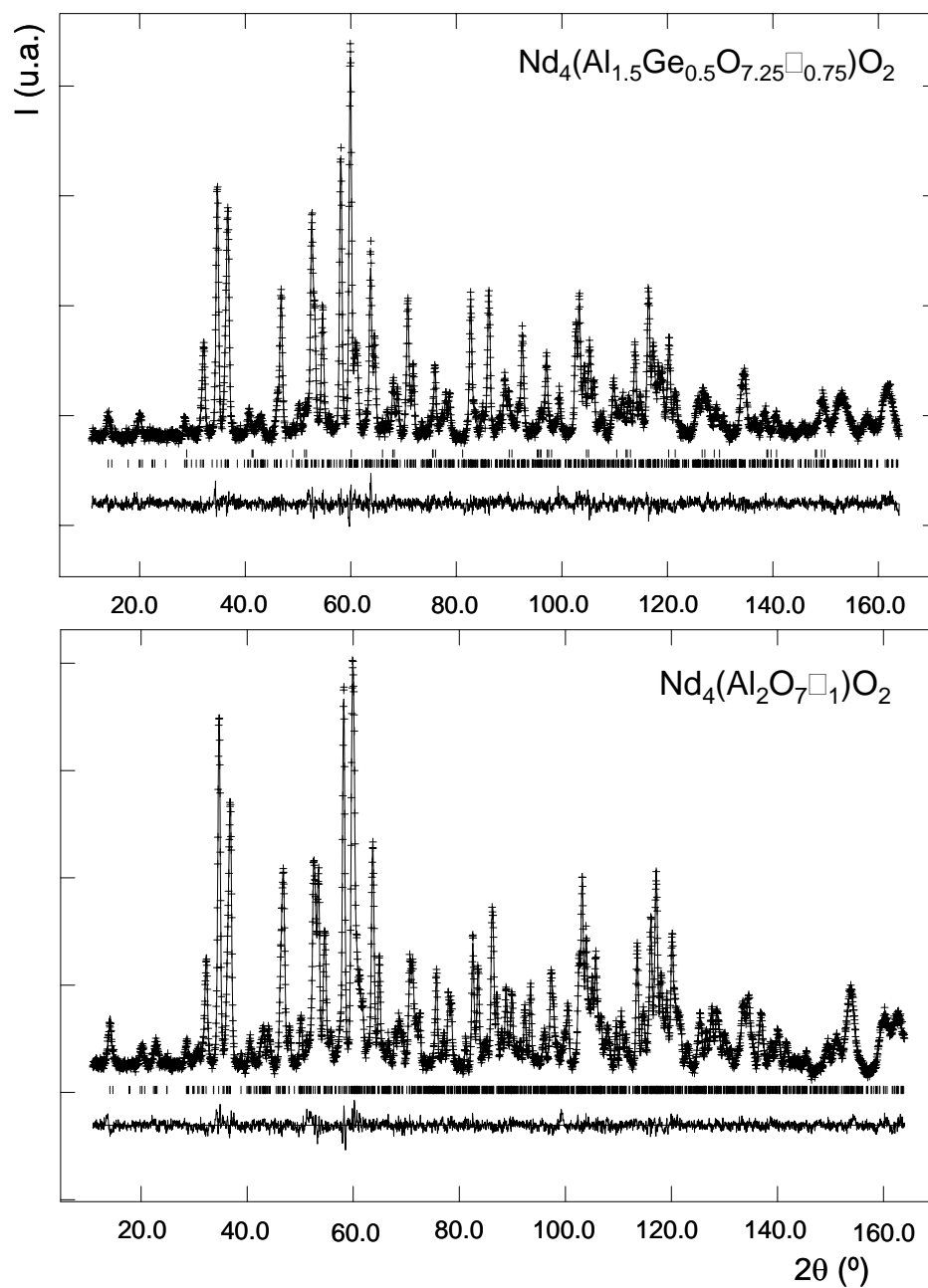


Figura 7.11. Difractogramas de neutrones experimentales (++++), calculados (—) y curvas diferencia (abajo) de $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ en el grupo espacial $\text{P}12_1/c1$ obtenidos en el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y neutrones. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Capítulo 7

Tabla 7.4. Parámetros de celda, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos de $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y neutrones a temperatura ambiente en el grupo espacial $P12_1/c1$.

a (Å)	7.7402(1)			
b (Å)	10.8543(2)	R_{wp}^X/R_{wp}^N (%)	6.32/2.36	
c (Å)	11.3083(2)	R_p^X/R_p^N (%)	4.66/1.85	
β (°)	109.450(1)	R_F^X/R_F^N (%)	1.51/1.69	
V/Z (Å³)	223.96(1)			
	x	y	z	U_{iso} (Å ²)
Nd(1)	0.5251(4)	0.0989(2)	0.7906(2)	0.004(1)
Nd(2)	0.0262(4)	0.0860(2)	0.8099(2)	0.004(1)
Nd(3)	0.3347(5)	0.1255(3)	0.4276(3)	0.003(1)
Nd(4)	0.8362(5)	0.1235(3)	0.4166(3)	0.003(1)
Al(1)	0.2198(9)	0.1942(9)	0.1283(8)	0.007(3)
Al(2)	0.6527(9)	0.1856(9)	0.1171(8)	0.006(3)
O(1)	0.7802(9)	0.2204(8)	0.7470(6)	0.010(2)
O(2)	0.2368(8)	0.2247(7)	0.7642(6)	0.002(2)
O(3)	0.2114(9)	0.0366(9)	0.1668(8)	0.018(2)
O(4)	0.0834(9)	0.2357(7)	0.9805(6)	0.009(2)
O(5)	0.4362(9)	0.2386(5)	0.1173(6)	0.009(1)
O(6)	0.6355(9)	0.2291(7)	0.9658(6)	0.010(2)
O(7)	0.7052(9)	0.0365(8)	0.1711(7)	0.007(2)
O(8)	0.0757(9)	-0.0001(7)	0.3937(9)	0.001(1)
O(9)	0.5658(9)	0.0051(7)	0.3969(9)	0.008(2)

Los superíndices X y N se refieren a los resultados obtenidos con los datos de DRXLP y DNP, respectivamente.

Tabla 7.5. Selección de las principales distancias de enlace (Å) de $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_2$ obtenidas en el refinamientos combinado de rayos-X de laboratorio y de neutrones a temperatura ambiente.

Nd(1)-O(1)	2.555(8)	Nd(2)-O(1)	2.314(8)	Nd(3)-O(2)	2.387(7)
Nd(1)-O(2)	2.548(7)	Nd(2)-O(2)	2.398(7)	Nd(3)-O(3)	2.943(9)
Nd(1)-O(3)	2.429(10)	Nd(2)-O(3)	2.354(9)	Nd(3)-O(4)	2.680(7)
Nd(1)-O(5)	2.554(7)	Nd(2)-O(4)	2.447(7)	Nd(3)-O(5)	2.505(7)
Nd(1)-O(6)	2.351(7)	Nd(2)-O(7)	2.417(9)	Nd(3)-O(6)	2.725(8)
Nd(1)-O(7)	2.458(8)	Nd(2)-O(8)	2.363(9)	Nd(3)-O(8)	2.348(10)
Nd(1)-O(9)	2.295(9)	<Nd(2)-O>	2.382	Nd(3)-O(9)	2.333(9)
<Nd(1)-O>	2.456			Nd(3)-O(9)	2.351(10)
				<Nd(3)-O>	2.534
Nd(4)-O(1)	2.487(8)	M(1)-O(2)	1.737(10)		
Nd(4)-O(4)	2.366(8)	M(1)-O(3)	1.772(12)	M(2)-O(1)	1.791(12)
Nd(4)-O(6)	2.421(8)	M(1)-O(4)	1.714(11)	M(2)-O(5)	1.772(11)
Nd(4)-O(7)	2.784(8)	M(1)-O(5)	1.786(12)	M(2)-O(6)	1.737(11)
Nd(4)-O(8)	2.371(10)	<M(1)-O>	1.752	M(2)-O(7)	1.729(12)
Nd(4)-O(8)	2.427(9)			<M(2)-O>	1.757
Nd(4)-O(9)	2.402(11)				
<La(4)-O>	2.465				

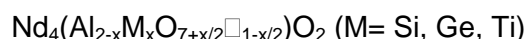


Tabla 7.6. Parámetros de celda, volumen por fórmula unidad, factores de acuerdo, posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópicos de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ obtenidos mediante el refinamiento combinado de rayos-X de laboratorio y neutrones a temperatura ambiente en el grupo espacial P12₁/c1.

a (Å)	7.7505(1)			
b (Å)	10.8221(2)	R_{wp}^X/R_{wp}^N (%)	6.10/3.59	
c (Å)	11.4030(5)	R_p^X/R_p^N (%)	4.64/2.84	
β (°)	109.878(6)	R_F^X/R_F^N (%)	2.14/2.96	
VIZ (Å³)	224.86(1)			
	x	y	z	U_{iso} (Å²)
Nd(1)	0.524(1)	0.095(1)	0.794(1)	0.014(2)
Nd(2)	0.027(1)	0.088(1)	0.802(1)	0.004(2)
Nd(3)	0.338(1)	0.125(1)	0.421(1)	0.002(2)
Nd(4)	0.843(1)	0.127(1)	0.429(1)	0.007(2)
M^a(1)	0.198(4)	0.189(2)	0.125(2)	0.036(8)
M^a(2)	0.652(2)	0.190(2)	0.122(2)	-0.001(7)
O(1)	0.768(3)	0.223(2)	0.754(2)	0.023(6)
O(2)	0.242(3)	0.218(2)	0.761(2)	0.013(5)
O(3)	0.201(2)	0.042(1)	0.176(1)	0.001(4)
O(4)	0.138(2)	0.233(2)	0.973(2)	0.010(4)
O^b(5)	0.425(6)	0.221(2)	0.112(2)	0.012(3)
O(6)	0.628(3)	0.230(2)	0.968(2)	0.016(5)
O(7)	0.713(3)	0.034(2)	0.162(1)	0.012(5)
O(8)	0.079(3)	0.006(2)	0.397(1)	0.001(4)
O(9)	0.561(3)	0.001(2)	0.396(2)	0.006(4)
O^b(10)	0.052(3)	0.744(1)	0.373(2)	0.012(3)

Los superíndices X y N se refieren a los resultados obtenidos con los datos de DRXLP y DNP, respectivamente. ^a M= Al/Ge con factores de ocupación Al(1)= 0.63(4), Ge(1)= 0.37, Al(2)= 0.82(4), Ge(2)= 0.18. ^b Factores de ocupación O(5) y O(10): 0.52(4) y 0.81(4), respectivamente.

Tabla 7.7. Selección de las principales distancias de enlace (Å) de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ obtenidas en el refinamientos combinado de rayos-X de laboratorio y de neutrones a temperatura ambiente.

Nd(1)-O(1)	2.513(26)	Nd(2)-O(1)	2.394(24)	Nd(3)-O(2)	2.420(23)
Nd(1)-O(2)	2.473(22)	Nd(2)-O(2)	2.345(24)	Nd(3)-O(3)	2.780(14)
Nd(1)-O(3)	2.528(21)	Nd(2)-O(3)	2.339(19)	Nd(3)-O(4)	2.397(21)
Nd(1)-O(5)	2.788(25)	Nd(2)-O(4)	2.429(23)	Nd(3)-O(5)	2.637(27)
Nd(1)-O(6)	2.374(22)	Nd(2)-O(7)	2.316(25)	Nd(3)-O(6)	2.636(25)
Nd(1)-O(7)	2.489(24)	Nd(2)-O(8)	2.359(17)	Nd(3)-O(8)	2.322(23)
Nd(1)-O(9)	2.293(18)	N(2)-O(10)	2.621(17)	Nd(3)-O(9)	2.278(21)
<Nd(1)-O>	2.472	<Nd(2)-O>	2.394	Nd(3)-O(9)	2.388(17)
				<Nd(3)-O>	2.472
Nd(4)-O(1)	2.484(25)	M(1)-O(2)	1.781(27)		
Nd(4)-O(4)	2.647(20)	M(1)-O(3)	1.690(21)	M(2)-O(1)	1.740(29)
Nd(4)-O(6)	2.431(24)	M(1)-O(4)	1.700(27)	M(2)-O(5)	1.75(4)
Nd(4)-O(7)	3.033(15)	M(1)-O(5)	1.85(5)	M(2)-O(6)	1.757(27)
Nd(4)-O(8)	2.377(20)	M(1)-O(10)	2.03(4)	M(2)-O(7)	1.771(23)
Nd(4)-O(8)	2.363(16)	<M(1)-O>	1.796	M(2)-O(10)	2.352(26)
Nd(4)-O(9)	2.494(21)			<M(2)-O>	1.867
Nd(4)-O(10)	2.545(17)				
<La(4)-O>	2.547				

Como ocurría en las series $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ y $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$, los grupos dialuminatos tetraédricos aislados, presentes en $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$, se convierten en cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas infinitas a lo largo del eje *a* debido a la inserción de iones óxidos extra, O(10), y al vaciado de la posición O(5). Las cadenas originadas presentan algunas interrupciones debido a la ocupación parcial de los oxígenos en ambas posiciones. Esta modificación provoca que se nivelen las dos distancias diferentes entre sí, la existente en los grupos dialuminatos y entre ellos, respectivamente, ver figura 7.12.

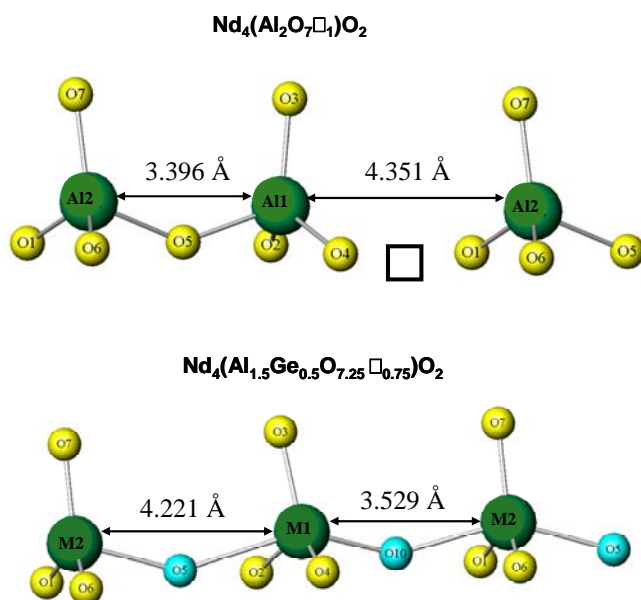


Figura 7.12. Detalle estructural de **a)** las unidades dialuminatos condensadas existentes en $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ mostrando la posición de la vacante y **b)** las cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas para $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ resaltando las posiciones parcialmente ocupadas de O(5) y O(10).

7.3. ESTABILIDAD.

La estabilidad térmica y química de la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ se estudió en función del tiempo y la temperatura de calcinación y del tipo de atmósfera. En la figura 7.13 se muestran los difractogramas de rayos-X de

laboratorio en diferentes condiciones para las composiciones $\text{NdGe}_{0.0}$ y $\text{NdGe}_{0.5}$ como ejemplos representativos de la serie; también se han incluido los difractogramas de rayos-X de estas composiciones preparadas por liofilización (1273 K 5 h) y por el método cerámico (1673 K 48 h) para facilitar la comparación.

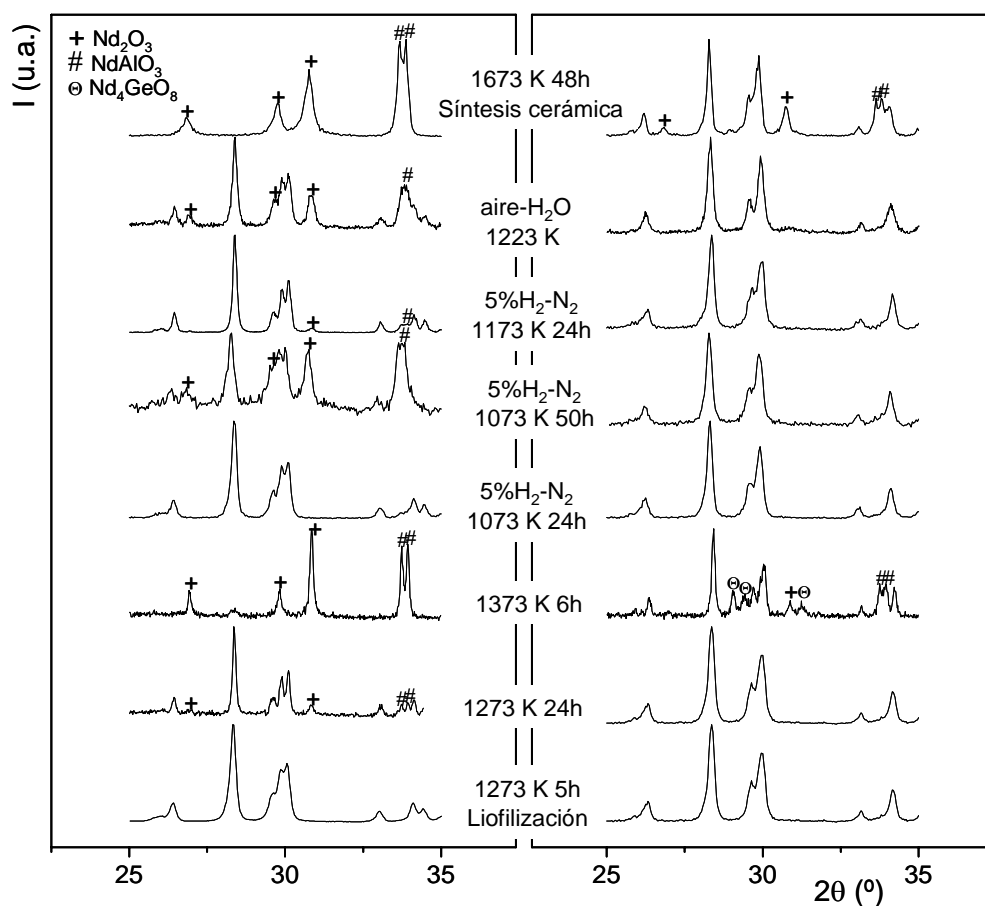


Figura 7.13. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ (izquierda) y $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ (derecha) obtenidos al tratar los compuestos iniciales en diferentes condiciones. Se han etiquetado los principales picos debidos a las fases secundarias. También se han incluido los difractogramas de las muestras obtenidas por liofilización (abajo) y por el método cerámico (arriba) para facilitar la comparación.

1) Influencia del tiempo y temperatura de calcinación.

En primer lugar, las muestras se prensaron⁸ y calcinaron a 1273 K durante 24 h. Todos los materiales son estables con excepción de la composición $\text{NdGe}_{0.0}$ en la que aparecen pequeñas cantidades de Nd_2O_3 y NdAlO_3 . Para evaluar la posible degradación a temperaturas más elevadas, todas las composiciones se calcinaron a 1373 K durante 6 h. En este caso, se observa que para $\text{NdGe}_{0.0}$ la estructura cuspidina se descompone totalmente en Nd_2O_3 y NdAlO_3 . Hay que destacar que la segregación de fases disminuye al aumentar el contenido en germanio, pero en este caso también se forma una pequeña cantidad de Nd_4GeO_8 .

2) Influencia del tipo de atmósfera.

A continuación, las muestras se estudiaron bajo una atmósfera reductora de 5% H_2 - N_2 a 1073 y 1173 K con diferentes tiempos de calcinación. $\text{NdGe}_{0.0}$ es estable a 1073 K durante cortos periodos de tiempo (24 h) descomponiendo en NdAlO_3 y Nd_2O_3 al prolongar la calcinación (50 h). Poco tiempo a mayor temperatura, por ejemplo, 24 h a 1173 K, también provoca la descomposición del material. Es importante destacar que $\text{NdGe}_{0.5}$ es estable después de los tratamientos térmicos realizados a 1073 y 1173 K durante 50 h, manteniéndose la estructura tipo cuspidina. Por último, se realizó un ensayo para estudiar la estabilidad bajo condiciones húmedas. $\text{NdGe}_{0.0}$ y $\text{NdGe}_{0.5}$ se calentaron desde temperatura ambiente hasta 1123 K bajo un flujo de aire- H_2O , la composición $\text{NdGe}_{0.0}$ descompone en NdAlO_3 y Nd_2O_3 , mientras que la fase $\text{NdGe}_{0.5}$ es estable manteniéndose la estructura tipo cuspidina.

⁸ Mediante un prensado uniaxial a 350 MPa durante un minuto en un troquel de 6 mm de diámetro.

7.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

7.4.1. Análisis térmico diferencial, termogravimétrico y termodifracción de rayos-X, ATD-TG y TDRXLP.

El comportamiento térmico de todas las composiciones de la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7-x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ se estudió mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico. En la figura 7.14 se muestran las curvas ATD-TG obtenidas en aire para la composición $\text{NdGe}_{0.8}$ como ejemplo representativo de la serie.

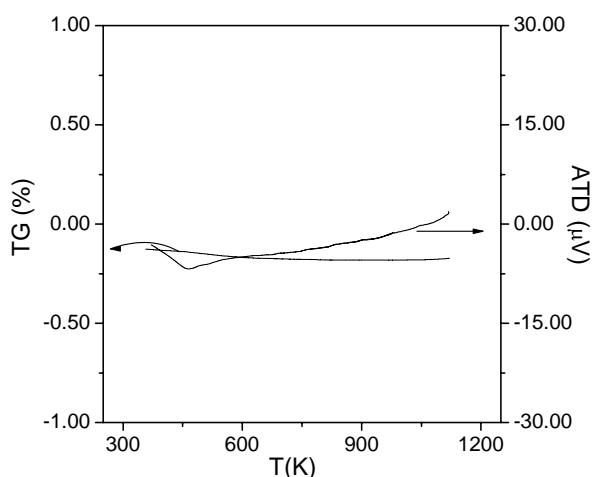


Figura 7.14. Curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico registradas durante la etapa de calentamiento para la composición $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.2}\text{Ge}_{0.8}\text{O}_{7.4}\square_{0.6})\text{O}_2$.

La muestra es térmicamente estable no observándose variación de masa significativa ni efectos térmicos apreciables⁹ en el rango de temperaturas medido (RT-1123 K).

Para conocer los valores de los coeficientes de expansión térmica se registró una termodifracción de rayos-X¹⁰ de laboratorio usando radiación

⁹ La pequeña variación observada está caracterizada como propia del aparato de medida.

estrictamente monocromática ($\text{CuK}\alpha_1$) para algunas composiciones seleccionadas. En la figura 7.15 se muestra las termodifracciones de rayos-X para las composiciones $\text{NdGe}_{0.2}$ y $\text{NdGe}_{0.6}$. Un estudio preciso por el método de Rietveld confirmó la ausencia de transiciones de fase corroborando los resultados del ATD-TG, tan sólo se detecta el desplazamiento de los picos de difracción debido a la expansión térmica de la muestra. En la figura 7.16 se representan los parámetros de celda obtenidos a cada temperatura para las dos composiciones. Como se observa, los parámetros **a**, **c** y β aumentan ligeramente con la temperatura, mientras que **b** permanece prácticamente constante.

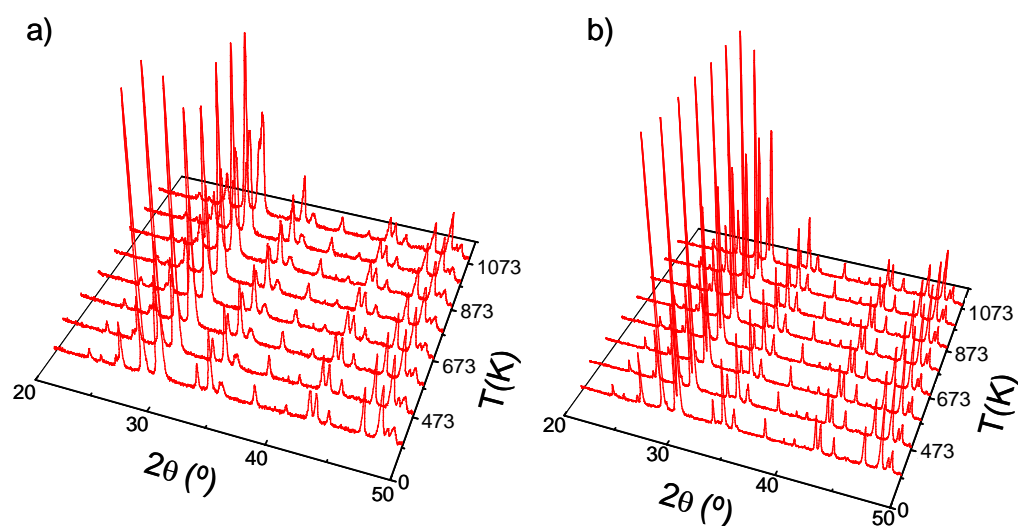


Figura 7.15. Termodifracción de rayos-X de laboratorio usando radiación estrictamente monocromática, $\text{CuK}\alpha_1$, desde temperatura ambiente (RT) hasta 1073 K para las composiciones **a)** $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{7.1}\square_{0.9})\text{O}_2$ y **b)** $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$.

¹⁰ Los difractogramas se registraron desde 373 hasta 1073 K cada 100 K a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

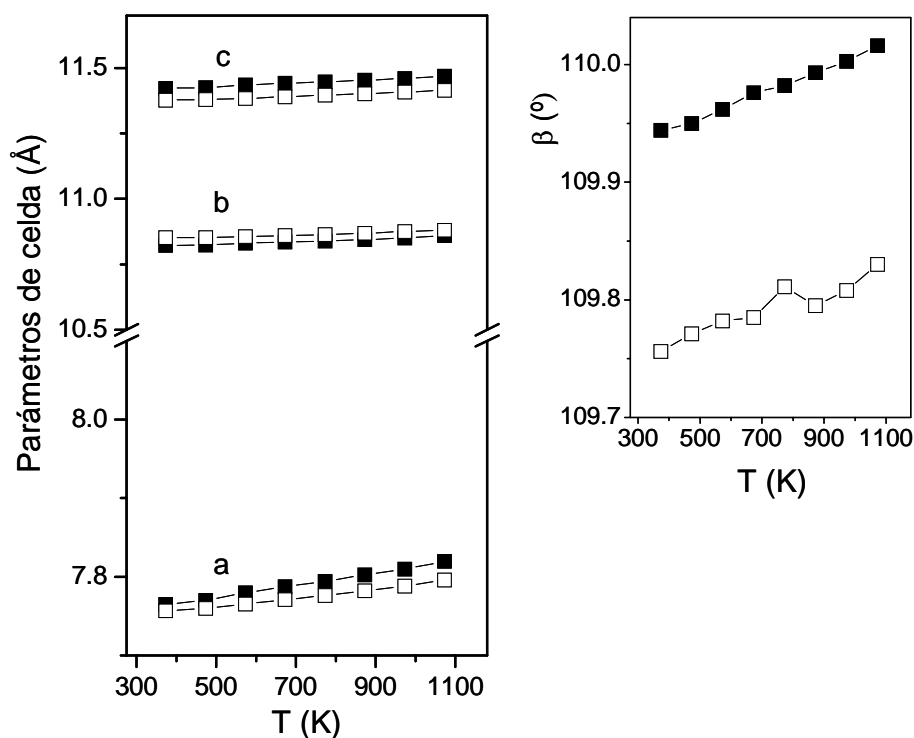


Figura 7.16. Variación de los parámetros de celda con la temperatura para $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{7.1}\square_{0.9})\text{O}_2$ (\square) y $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ (\blacksquare) obtenidos en los refinamientos de Rietveld de rayos-X de laboratorio con radiación estrictamente monocromática, $\text{CuK}\alpha_1$.

Los coeficientes de expansión lineales obtenidos bajo la aproximación de una expansión térmica isotrópica en las tres direcciones del espacio fueron $5.3(1)\cdot 10^{-6}$ y $6.7(2)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $\text{NdGe}_{0.2}$ y $\text{NdGe}_{0.6}$, respectivamente.

7.5. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES.

7.5.1. Sinterización y microestructura de los materiales.

$\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$.

Las compactaciones obtenidas para las pastillas preparadas a partir de los materiales en crudo no superaron el 30%. Para conseguir pastillas más densas las muestras se molieron en un molino vibratorio a una frecuencia de

15 Hz durante 20 minutos, obteniéndose un tamaño medio de partícula $\sim 3 \mu\text{m}$ (d_{50}). Las pastillas, de 6 mm de diámetro y ~ 1 mm de espesor, se prepararon con ~ 0.08 g de muestra mediante un prensado uniaxial a 175 MPa durante aproximadamente 5 minutos. A continuación se sinterizaron a 1273 K durante 6 h a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Las compactaciones fueron $\sim 65\%$ respecto a la densidad teórica. Todos los intentos de aumentar la compactación en los materiales de esta serie sinterizando a temperaturas más elevadas fueron infructuosos ya que descomponen en NdAlO_3 y Nd_2O_3 (ver sección de estabilidad 7.3).

En la figura 7.17 se muestra dos imágenes de MEB de una pastilla del 61% de compactación para la composición $\text{NdGe}_{0.5}$. La microestructura se caracteriza por la presencia de grandes poros con granos no definidos pero sí bien conectados.

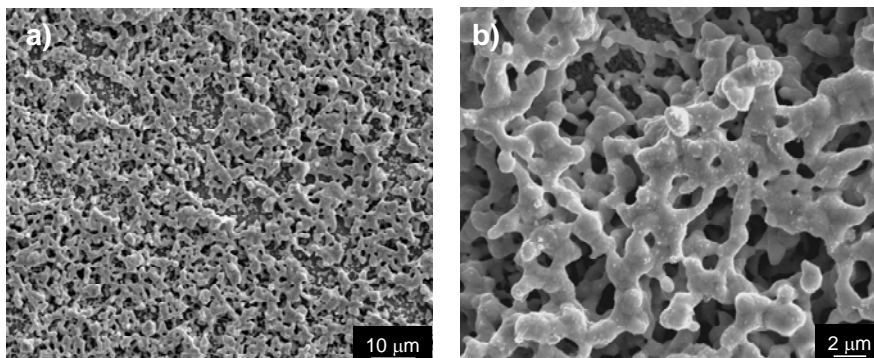
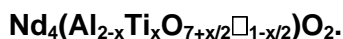


Figura 7.17. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una pastilla de $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ con una compactación 61% a diferentes aumentos **a)** 1000 aumentos **b)** 3700 aumentos.



Es muy difícil obtener pastillas densas de este material ya que la temperatura de sinterización máxima que se puede utilizar es 1173 K (que es muy baja) y además, las muestras no pueden molerse para intentar disminuir la distribución y tamaño medio de partícula. En el proceso de molienda el

material se amorfiza progresivamente y no recrystaliza durante el proceso de sinterización. En la figura 7.18 se muestran los difractogramas de rayos-X de laboratorio de la composición $\text{NdTi}_{0.4}$ realizados antes y después de la molienda. Las mejores pastillas obtenidas, prensando uniaxialmente a 175MPa aproximadamente 0.08 g de muestra en un troquel de 5 mm de diámetro sinterizadas a 1173 K durante 5 h, tienen una compactación de ~ 60% respecto a la teórica.

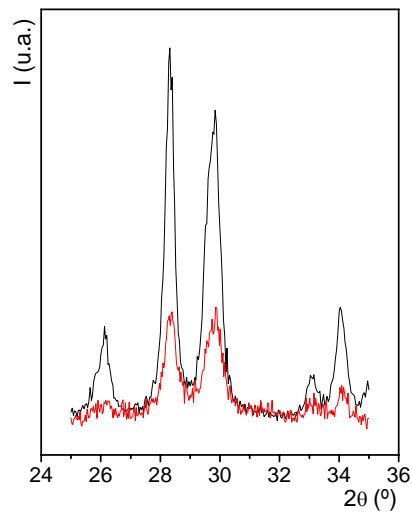
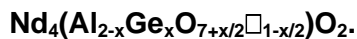


Figura 7.18. Difractogramas de rayos-X de laboratorio para $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$ realizados antes (línea negra) y después (línea roja) de la molienda en molino vibratorio.

7.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

7.6.1. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno atmosférica, $p(\text{O}_2)=0.21$ atm.



En los gráficos de la figura 7.19 se representan los datos de impedancias al aire en diferentes formatos para la composición $\text{NdGe}_{0.5}$, como ejemplo representativo de la serie. Es importante señalar que las medidas de impedancias realizadas en estas fases no proporcionan datos

precisos de la conductividad iónica debido a la baja compactación que presentan estos materiales.

En la figura 7.19a se muestran los gráficos de Nyquist a dos temperaturas. A 773 K se observa un semicírculo muy deformado con una capacidad asociada en el máximo de $7.2 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ (13.60 kHz). Esta deformación se debe a la presencia de distintas contribuciones en la respuesta eléctrica del material (interior y límite de grano). A mayores temperaturas, 1073 K , aparece la contribución correspondiente a la respuesta del electrodo como una línea recta de aproximadamente 80° de inclinación respecto al eje Z' , y, con un valor de capacidad de $4.52 \text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 0.1 Hz . El origen de la respuesta del electrodo es la difusión del ion óxido a través del electrolito y el colapso de los mismos a su llegada al electrodo.

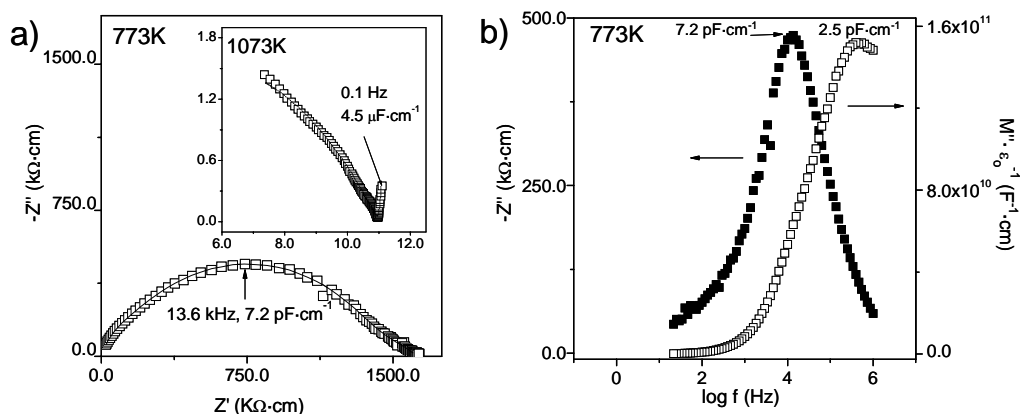


Figura 7.19. Gráficos de impedancias en diferentes formatos para $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$. **a)** Diagrama de Nyquist a 773 K. En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan. La línea continua es el ajuste al modelo circuital dibujado realizado con el programa Zview. En el gráfico interior se muestra el diagrama de Nyquist a 1073 K. **b)** Parte imaginaria de la impedancia y del módulo eléctrico frente al logaritmo de la frecuencia a 773 K. Se indican los valores de capacidad asociados a los máximos de cada curva.

Para analizar la microestructura eléctrica del material en la figura 7.19b se han representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, $-Z''$, y del módulo complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia. Como se

observa, los máximos de $-Z''$ y M'' tienen valores de capacidad pequeños (ambos en el rango de los pF), pero están bastante separados en frecuencia (casi dos órdenes de magnitud). Esta situación sugiere que ambos picos no están originados por un mismo elemento RC del circuito. Además, si analizamos los valores de capacidad asociados al máximo de cada pico observamos que, aunque el pico de M'' presenta un valor característico de la respuesta intrínseca del material ($2.5 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$), el de $-Z''$ es bastante superior ($7.2 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$). Esta diferencia es alta y se debe a la existencia de una frontera de grano gruesa entre las partículas del material. Ambos fenómenos tienen tiempos de relajación muy próximos, por lo que no se diferencian arcos independientes en el gráfico de Nyquist de la figura 7.19a. La descripción circuital que representa la microestructura eléctrica de la muestra está constituida por la asociación en serie de tres circuitos en paralelo ($R_{ig}\text{-CPE}_{ig}$)($R_{ig1}\text{-CPE}_{ig1}$)($R_{ig2}\text{-CPE}_{ig2}$), correspondientes a las respuestas del interior de grano y a dos contribuciones del límite de grano. La aparición de dos procesos de frontera de grano es un fenómeno típico en materiales porosos; uno de ellos es atribuido a los procesos interfaciales de límite de grano y porosidad y el otro está asociado a una constricción entre granos como consecuencia de una baja conectividad. El rango de temperaturas en el que se ha efectuado el ajuste es 623-823 K. A modo de ejemplo, en la figura 7.19a se representan con línea continua el ajuste experimental a 773 K.

Los valores de la conductividad total (σ_T) se han obtenido gráficamente de los diagramas de Nyquist mediante el punto de corte a baja frecuencia del arco y/o el de la recta-arco del electrodo con el eje Z' y se representan en la figura 7.20 en un gráfico tipo Arrhenius. En la tabla 7.8 se muestra la compactación de las pastillas (C), las conductividades totales a 973 K y las energías de activación (E_a); también se han incluido los valores de conductividad publicados por Chesnaud *et al.* (2004) para la serie

$\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7-x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.4, 0.5, 0.6$ y 0.8) a la misma temperatura a modo de comparación.

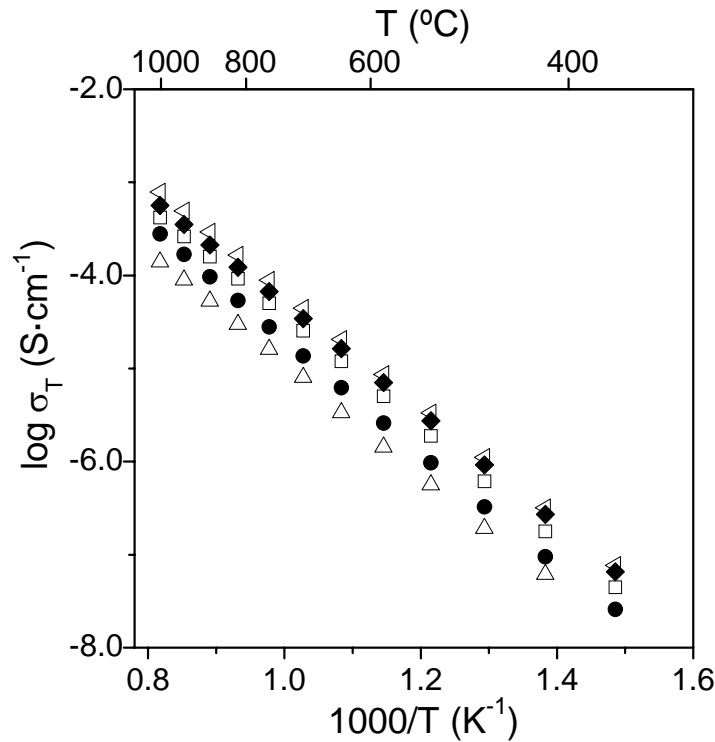


Figura 7.20. Gráfico tipo Arrhenius del logaritmo de la conductividad total frente a $1000/T$ para las composiciones $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ (Δ), $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$ (\bullet), $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ (\square), $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ (\blacklozenge) y $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.2}\text{Ge}_{0.8}\text{O}_{7.4}\square_{0.6})\text{O}_2$ (\blacktriangle).

Tabla 7.8. Compactación (C), conductividad total (σ_T) a 973 K y energías de activación (E_a) para la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7-x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.4, 0.5, 0.6$ y 0.8). También se incluyen los valores de la conductividad total a la misma temperatura para $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7-x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ (Chesnaud *et al.* (2004)).

Composición	C (%)	σ_T (Al) ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)	σ_T (Ga) ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
$\text{Nd}_4(\text{M}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	74	$8.0\cdot 10^{-6}$	1.19(1)	$2.0\cdot 10^{-6}$
$\text{Nd}_4(\text{M}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$	63	$1.4\cdot 10^{-5}$	1.18(1)	$3.7\cdot 10^{-5}$
$\text{Nd}_4(\text{M}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$	61	$2.5\cdot 10^{-5}$	1.17(1)	$4.8\cdot 10^{-5}$
$\text{Nd}_4(\text{M}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$	65	$3.6\cdot 10^{-5}$	1.16(1)	$9.2\cdot 10^{-5}$
$\text{Nd}_4(\text{M}_{1.2}\text{Ge}_{0.8}\text{O}_{7.4}\square_{0.6})\text{O}_2$	67	$4.4\cdot 10^{-5}$	1.19(1)	$2.5\cdot 10^{-4}$

La representación tipo Arrhenius está formada por un conjunto de líneas prácticamente paralelas no apreciándose una diferencia significativa en la conductividad entre diferentes miembros de la serie. Las energías de activación obtenidas se mantienen prácticamente constantes con valores muy próximos a 1.19(1). Esta pequeña variación a lo largo de la serie sugiere que el mecanismo de conducción de ion óxido no cambia en las mismas. Chesnaud *et al.* (2004) publicaron valores de energía de activación intermedios, 1.2-1.3 eV, para las series $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7-x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ y $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$.

En la figura 7.21 se muestra la variación de la conductividad total en aire en función del contenido en Ge a 973 K. Los valores aumentan ligeramente hasta alcanzar un máximo para la composición $\text{NdGe}_{0.8}$. Estos resultados indican que la mayor conductividad se consigue cuando aproximadamente la mitad de las vacantes de oxígeno de la estructura están ocupadas.

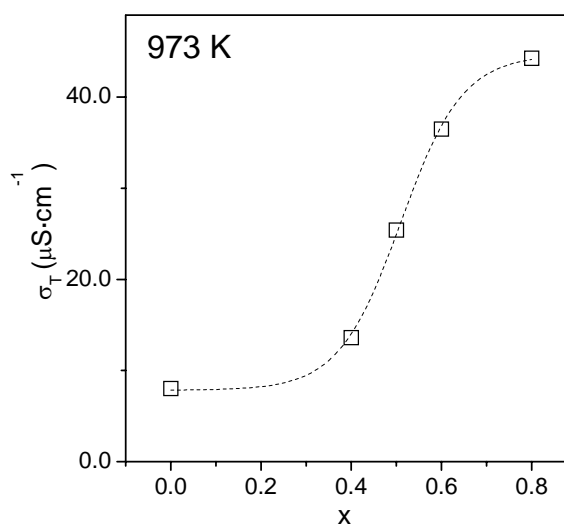


Figura 7.21. Variación de la conductividad total de la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x= 0.0, 0.4, 0.5, 0.6$ y 0.8) en función de la composición a 973 K. La línea discontinua es una guía visual.

Los valores de conductividad obtenidos para la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ son inferiores a los publicados por Chesnaud *et al.* (2004) para $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$, ver tabla 7.8. Sin embargo, éstos no son comparables debido principalmente a dos factores. En primer lugar, a la desigual porosidad que presentan las muestras (las composiciones de la serie $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ tienen compactaciones próximas al 98%) y, en segundo lugar, a la diferente naturaleza de los cationes que ocupan el sitio tetraédrico. Los materiales que contienen Ga presentan conductividades más elevadas que las mostradas por las fases con Al. Al pasar de $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ a $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ se produce una contracción del volumen de la celda unidad (de $V/Z= 231.53 \text{ \AA}^3$ a $V/Z= 223.96 \text{ \AA}^3$, respectivamente) que probablemente reduce el espacio libre interior para la difusión de los iones óxido y consecuentemente la conductividad disminuye. No obstante, es necesario resaltar que los valores de conductividad que presentan los materiales de la serie NdGe_x son más elevados de lo que cabría esperar si se tiene en cuenta la alta porosidad de las pastillas medidas. Este hecho se puede explicar por la excelente conectividad existente entre los granos (ver figuras 7.17a y b), lo que favorece la migración de los iones óxidos a través del material y, por otro lado, la baja temperatura de sinterización impide la formación de fases aislantes en la frontera de grano.

$\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$

No se va a mostrar un estudio profundo y detallado de las propiedades eléctricas de la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ debido a la baja compactación que presentan estos materiales ya que no serían comparables con los obtenidos para el compuesto sin dopar, $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$. Sin embargo, es necesario destacar el comportamiento eléctrico bajo atmósferas húmedas. En la figura 7.22 se muestra el gráfico tipo Arrhenius para la composición $\text{NdTi}_{0.4}$, obtenido bajo dos atmósferas diferentes: aire y aire- H_2O . Se observan

claramente dos regiones con diferentes energías de activación. Por debajo de ~ 923 K (zona de baja temperatura, denominado como I en la figura 7.22), la conductividad total se incrementa bajo la atmósfera húmeda y por encima de ~ 923 K (zona de alta temperatura, denominado como II en la figura 7.22) el material presenta valores de conductividad muy similares en las dos atmósferas, resultando en dos líneas prácticamente coincidentes. Las energías de activación obtenidas presentan unos valores de 1.08(2) y 1.01(2) eV en la región de alta temperatura y disminuyen a 0.79(1) y 0.73(1) eV a baja temperatura. El comportamiento eléctrico junto con los diferentes valores de la energía de activación en las regiones I y II coinciden con los obtenidos para la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ (sección 5.6.1), sugiriendo, por tanto, que en los oxoaluminatos-titanatos de neodimio no se descarta una contribución protónica a la conductividad total. No obstante, es necesario confirmarlo por otras técnicas específicas, como las medidas de conductividad a presiones parciales de oxígeno variable o de la fuerza electromotriz (método de Gorelov), aunque ésta última no puede emplearse debido a la baja compactación que presentan las pastillas de estos materiales.

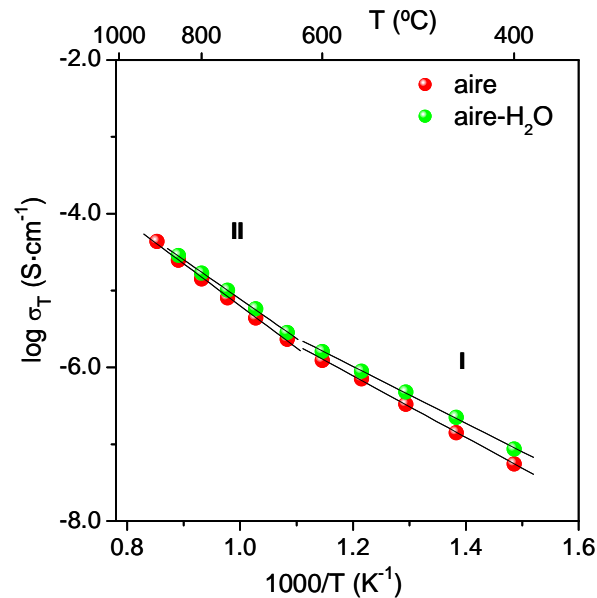


Figura 7.22. Gráfico tipo Arrhenius del logaritmo de la conductividad total frente a $1000/T$ para la composición $Nd_4(Al_{1.6}Ti_{0.4}O_{7.2}\square_{0.8})O_2$ bajo aire y aire húmedo.

7.6.2. Espectroscopía de impedancias a presión parcial de oxígeno variable, $10^{-20} \leq p(O_2) \leq 0.21$ atm.

En la figura 7.23 se representa la conductividad total frente a la presión parcial de oxígeno a 1073 K para la composición $NdGe_{0.5}$, en el rango de presiones de oxígeno de 10^{-20} a 0.21 atm como ejemplo representativo de cada serie. La conductividad total es prácticamente independiente de la presión parcial de oxígeno en el rango de presiones medido, lo que sugiere que, los oxoaluminatos-germanatos de neodimio presentan principalmente conductividad iónica, siendo prácticamente despreciable la contribución electrónica a la conductividad total del material.

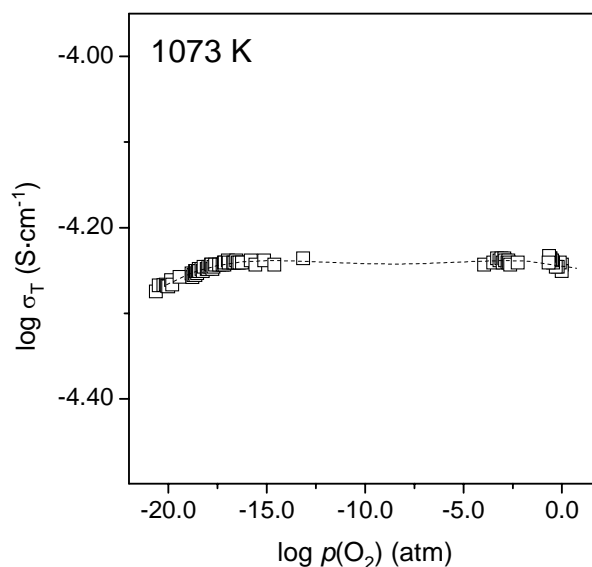


Figura 7.23. Conductividad total a 1073 K en función de la presión parcial de oxígeno para la muestra $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$. La línea discontinua es una guía visual.

7.6.3. Comparación de los resultados eléctricos de diferentes oxocupridinas.

En la tabla 7.9 se muestran los datos de conductividad obtenidos a 973 K junto con los volúmenes por fórmula unidad de las muestras con estequiometría $\text{RE}_4(\text{M}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ ya presentadas en capítulos anteriores para una mejor comparación. También se incluyen los datos similares de la composición $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$.

Tabla 7.9. Compactación (C), conductividad total (σ_T) a 973 K, energías de activación (E_a) y volúmenes por fórmula unidad de las muestras $\text{RE}_4(\text{M}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ (RE= La, Nd, Sm, Gd; M= Ga, Al) y la composición $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$.

Composición	C (%)	σ_T (973 K) ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)	V/Z (\AA^3)
$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	66	$1.9\cdot 10^{-6}$	1.01(1)	244.90(1)
$\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	68	$9.5\cdot 10^{-7}$	1.10(7)	231.53(1)
$\text{Sm}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	49	$8.8\cdot 10^{-7}$	1.08(6)	224.93(1)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	74	$8.0\cdot 10^{-6}$	1.19(1)	223.92(1)
$\text{Gd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$	96	$1.9\cdot 10^{-7}$	1.49(1)	212.56(1)
$\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$	89	$3.1\cdot 10^{-6}$	1.35(1)	247.56(1)

En primer lugar, se debe destacar que la energía de activación varía a lo largo de estos compuestos como cabría esperar ya que al disminuir el volumen de la celda unidad aumenta progresivamente la misma. En segundo lugar, se deduce que las conductividades totales también disminuyen al decrecer el volumen de la celda de las muestras. Esta tendencia la presentan cuatro materiales ($\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$, $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$, $\text{Sm}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ y $\text{Gd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$) pero no la composición $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ que muestra un comportamiento diferente. Se debe mencionar que este material se preparó por liofilización (los restantes por el método cerámico) y se calcinó a temperaturas moderadas por lo que las uniones entre los granos son muy diferentes al resto de composiciones tal y como se comentó en el apartado 7.5. Esto indica que las muestras $\text{RE}_4(\text{M}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ (RE= La, Nd, Sm, Gd; M= Ga, Al), preparadas por liofilización, podrían presentar una microestructura de unión de granos muy diferente a la mostrada en la presente memoria, lo que puede conducir a valores más elevados de conductividades de anión óxido. Por último, el compuesto $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ tiene una conductividad apreciable a pesar de la ausencia de vacantes, lo que indica el papel de los grupos oxo en el mecanismo de conducción.

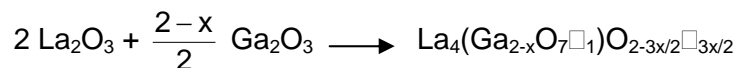
8. CUSPIDINAS DEFICIENTES EN OXÍGENO. UNA TENTATIVA.

Hasta ahora todos los sistemas estudiados, con excepción de la series $RE_4(Ga_2O_7\Box_1)O_2$ (RE= La, Nd, Sm), se han caracterizado por la introducción de átomos de oxígeno extra debido a la sustitución aliovalente de cationes trivalentes Ga^{3+}/Al^{3+} por iones tetravalentes como Ge^{4+} , Ti^{4+} , Si^{4+} y Sn^{4+} [$M_x^{3+} \rightleftharpoons M_x^{4+} + x/2O^{2-}$]. En esta sección la estrategia que se sigue es la opuesta ya que se pretende crear vacantes de oxígeno en la estructura de $La_4(Ga_2O_7\Box_1)O_2$ para intentar aumentar la conductividad de ion óxido. Se han utilizado diferentes estrategias, por un lado se han obtenido compuestos con defecto de Ga, y por otro, se ha realizado una sustitución aliovalente de Ga^{3+} por Mg^{2+} o de La^{3+} por cationes alcalinotérreos (Sr^{2+} y Ca^{2+}). Se ha llevado a cabo un estudio sintético amplio y, se han evaluado las propiedades eléctricas en algunas composiciones.

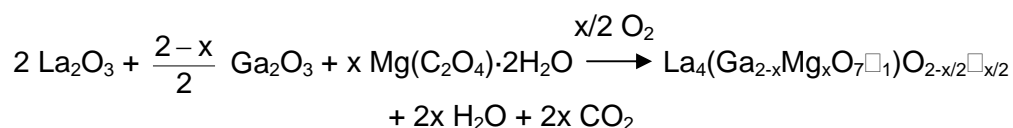
8.1. SERIES $La_4(Ga_{2-x}O_7\Box_1)O_{2-3x/2}\Box_{3x/2}$ y $La_4(Ga_{2-x}Mg_xO_7\Box_1)O_{2-x/2}\Box_{x/2}$.

8.1.1. Síntesis.

Las series $La_4(Ga_{2-x}O_7\Box_1)O_{2-3x/2}\Box_{3x/2}$ ($x= 0.2, 0.4$ y 0.6) y $La_4(Ga_{2-x}Mg_xO_7\Box_1)O_{2-x/2}\Box_{x/2}$ ($x= 0.1$ y 0.2) se prepararon por el método cerámico a partir de cantidades estequiométricas de La_2O_3 ¹ (Aldrich, 99.999%), Ga_2O_3 (Alfa, 99.99%) y $Mg(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ (Alfa, 99.999%), que se mezclaron, molturaron y calcinaron progresivamente hasta una temperatura de 1673 K, según las siguientes ecuaciones generales:



¹ El óxido de lantano se descarboxiló por calcinación a 1273 K durante 2 h a una velocidad de calentamiento de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez extraído el crisol del horno, el enfriamiento se realizó en un desecador con P_2O_5 y KOH.



Las mezclas iniciales se molturaron en un mortero de ágata durante 10 minutos y se precalcinaron a 1373 K durante 12 h en crisoles de Pt con una velocidad de calentamiento de 10 K·min⁻¹. Una vez frías, se molturaron de nuevo en un mortero de ágata hasta obtener un polvo suelto y se homogenizaron durante 3 h en un molino planetario², se prensaron³ y se sometieron a un segundo tratamiento térmico a 1673 K durante 48 h en crisoles tipo ZGS (Pt-10%Rh). Las composiciones de la serie La₄(Ga_{2-x}Mg_xO₇)O_{2-x/2} se calcinaron adicionalmente a 1723 y 1773 K durante 18 y 6 h, respectivamente.

8.1.2. Caracterización estructural.

8.1.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.

En las figuras 8.1a y b se representan los difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de los compuestos con estequiometría nominal La₄(Ga_{2-x}O₇)O_{2-3x/2} (x= 0.2, 0.4 y 0.6) y La₄(Ga_{2-x}Mg_xO₇)O_{2-x/2} (x= 0.1 y 0.2), respectivamente; también se han incluido los difractogramas de rayos-X de la composición La₄(Ga_{1.8}Mg_{0.2}O₇)O_{1.9} sometida a las calcinaciones adicionales a 1723 y 1773 K.

Como se observa, todas las composiciones se obtienen como materiales cristalinos, siendo la estructura tipo cuspidina la fase dominante en las condiciones sintéticas empleadas. Sin embargo, las muestras no son monofásicas, segregándose La₂O₃ (marcado en la figura 8.1a con el símbolo X, PDF 83-1344) en la serie nominal La₄(Ga_{2-x}O₇)O_{2-3x/2} y La₂O₃ y

² A 100 r.p.m y divididos en 9 períodos de 20 min, separados por pausa de 3 min y alternando el sentido de giro en cada etapa.

³ Mediante un prensado uniaxial a 100 MPa durante un minuto en un troquel de 16 mm de diámetro.

LaGaO₃ (marcados en la figura 8.1b con los símbolos ×, PDF 83-1344 y ◆, PDF 81-2304, respectivamente) para la serie La₄(Ga_{2-x}Mg_xO_{7□1})O_{2-x/2□x/2}. Las fases secundarias siguen permaneciendo después de los dos calentamientos adicionales para la composición La₄(Ga_{1.8}Mg_{0.2}O_{7□1})O_{1.9□0.1}.

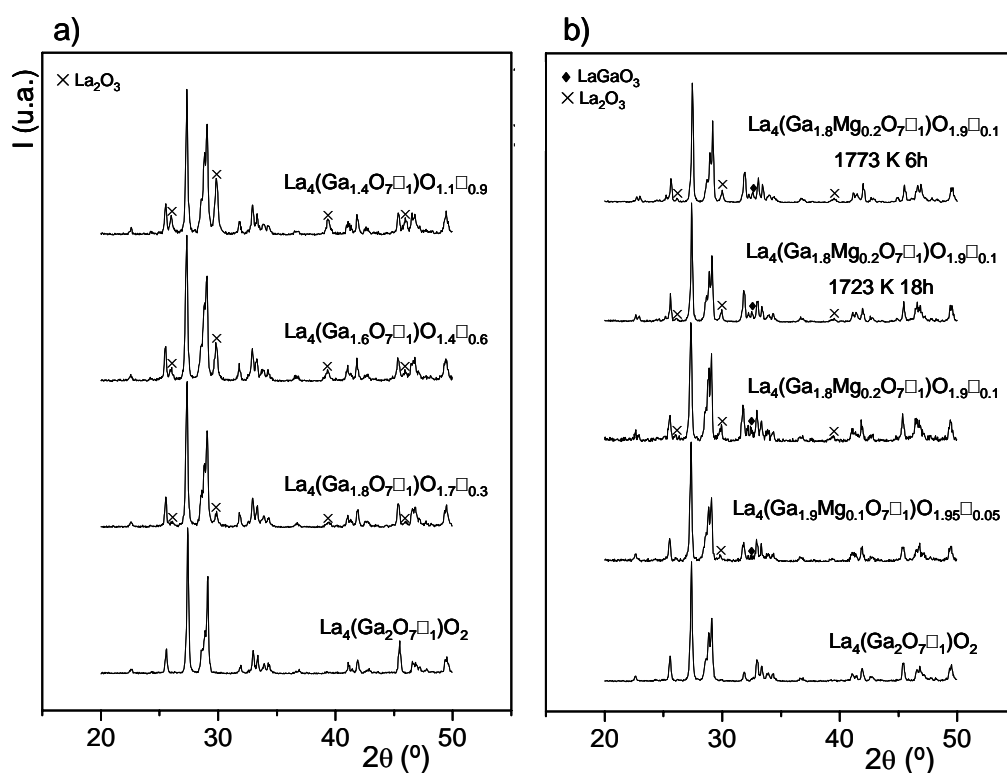
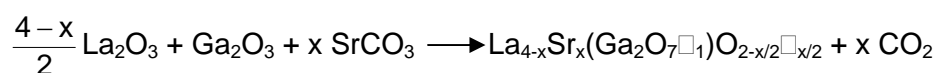


Figura 8.1. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de las series **a)** La₄(Ga_{2-x}O_{7□1})O_{2-3x/2□3x/2} (x= 0.0, 0.2, 0.4 y 0.6) y **b)** La₄(Ga_{2-x}Mg_xO_{7□1})O_{2-x/2□x/2} (x= 0.0, 0.1 y 0.2); también se muestran los difractogramas de la composición La₄(Ga_{1.8}Mg_{0.2}O_{7□1})O_{1.9□0.1} sometida a 1723 K durante 18 h y a 1773 K durante 6 h, tras la etapa de precalcificación a 1373 K durante 12 h. En las figuras se muestran los picos principales de las fases secundarias.

8.2. SERIE $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x(\text{Ga}_2\text{O}_7)_{1-x/2}\text{O}_{2-x/2}$ ($x= 0.2, 0.3$ y 0.4).

8.2.1. Síntesis.

La serie con estequiometría nominal $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x(\text{Ga}_2\text{O}_7)_{1-x/2}\text{O}_{2-x/2}$ ($x= 0.2, 0.3$ y 0.4) se preparó por el método cerámico a partir de cantidades estequiométricas de La_2O_3 ⁴ (Aldrich, 99.999%), Ga_2O_3 (Alfa, 99.99%) y SrCO_3 ⁵ (Alfa, 99.99%) que se mezclaron, molturaron y calcinaron progresivamente diferentes tiempos y temperaturas (1323-1873 K), según la siguiente ecuación general:



De ahora en adelante se denominará a cada una de las composiciones nominales como Sr_x para la serie $\text{La}_{4-x}\text{Sr}_x(\text{Ga}_2\text{O}_7)_{1-x/2}\text{O}_{2-x/2}$ ($x= 0.2, 0.3$ y 0.4). En la figura 8.2 se muestran los difractogramas de rayos-X de laboratorio obtenidos después de cada tratamiento térmico para la composición $\text{Sr}_{0.2}$ como ejemplo representativo de la serie.

⁴ El óxido de lantano se descarboxiló por calcinación a 1273 K durante 2 h a una velocidad de calentamiento de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez extraído el crisol del horno, el enfriamiento se realizó en un desecador con P_2O_5 y KOH.

⁵ Al carbonato de estroncio se le realizó una pérdida de peso a 1673 K durante 6 h a una velocidad de calentamiento de $1.5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La diferencia entre el valor obtenido, pesado como SrO, y el teórico proporciona el porcentaje que fue aplicado antes de pesar dicho reactivo.

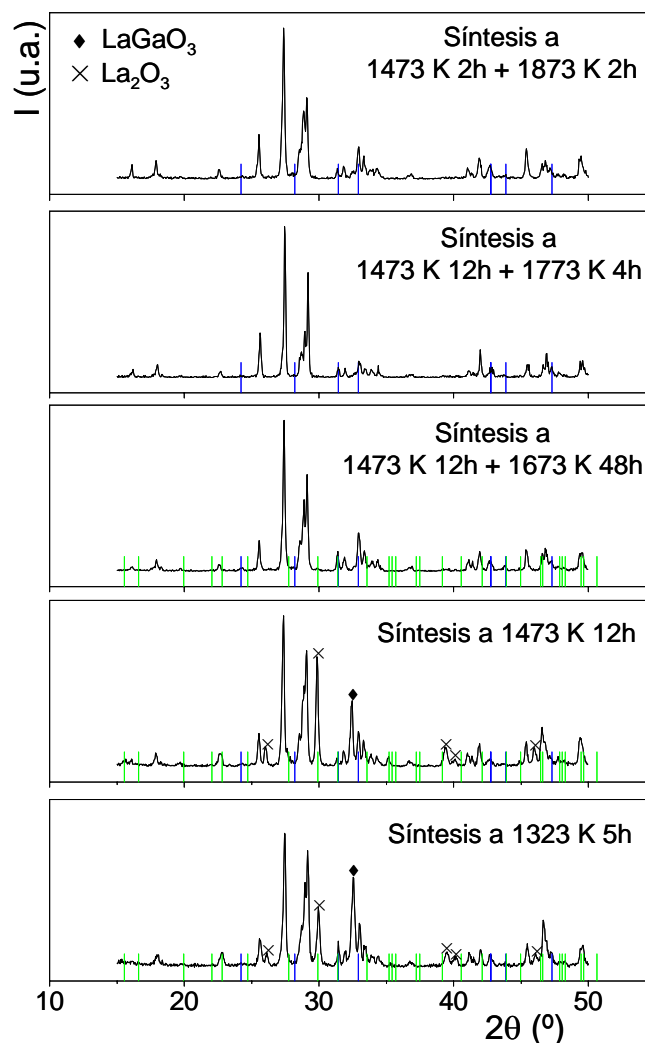


Figura 8.2. Difractogramas de rayos-X de laboratorio para $\text{La}_{3.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ga}_2\text{O}_{7-x})\text{O}_{1.9}\square_{0.1}$ obtenidos por síntesis cerámica. Los materiales fueron sometidos a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación. En la figura se muestran los picos principales de los compuestos La_2O_3 y LaGaO_3 y como líneas verticales las reflexiones de las fases secundarias, $\text{LaSrGa}_2\text{O}_7$ (verde) y LaSrGaO_4 (azul).

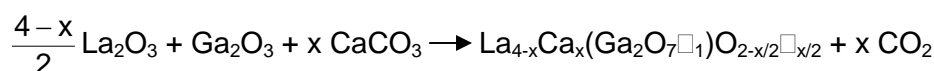
En todos los casos las composiciones se obtuvieron como materiales cristalinos, siendo la estructura tipo cuspidina la fase dominante en cada una de las condiciones sintéticas empleadas. Sin embargo, los intentos realizados para obtener materiales monofásicos no tuvieron éxito, ya que se segregaban diferentes fases secundarias: La_2O_3 (PDF 83-1344), LaGaO_3 (PDF 81-2304),

LaSrGa₃O₇ (PDF 86-1839) y LaSrGaO₄ (PDF 80-1806). A medida que la temperatura de síntesis aumenta, los tres primeros compuestos prácticamente desaparecen y sólo permanece la fase LaSrGaO₄. Este compuesto es muy estable en el rango de temperaturas estudiado y su contenido aumenta a medida que se incrementa la cantidad de estroncio. La aparición de esta fase está también asociada al proceso de preparación de materiales cerámicos basados en el LSGM, siendo éste su principal problema de síntesis (Peña-Martínez *et al.* (2006)). Por ello, no se continuó con la caracterización estructural y eléctrica de estos materiales.

8.3. SERIE La_{4-x}Ca_x(Ga₂O₇□₁)O_{2-x/2}□_{x/2} (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 y 0.8).

8.3.1. Síntesis.

La serie La_{4-x}Ca_x(Ga₂O₇□₁)O_{2-x/2}□_{x/2} (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 y 0.8) se preparó por el método cerámico a partir de cantidades estequiométricas de La₂O₃⁶ (Aldrich, 99.999%), Ga₂O₃ (Alfa, 99.99%) y CaCO₃⁷ (Alfa, 99.95-100.05%) que se mezclaron, molturaron y calcinaron progresivamente hasta una temperatura de 1773 K, según la siguiente ecuación general:



Las mezclas iniciales se molturaron en un mortero de ágata durante 10 minutos y se precalcinaron a 1473 K durante 12 h en crisoles de Pt con una velocidad de calentamiento de 10 K·min⁻¹. Una vez frías, se molturaron de nuevo en un mortero de ágata hasta obtener un polvo suelto y se

⁶ El óxido de lantano se descarboxiló por calcinación a 1273 K durante 2 h a una velocidad de calentamiento de 10 K·min⁻¹. Una vez extraído el crisol del horno, el enfriamiento se realizó en un desecador con P₂O₅ y KOH.

⁷ Al carbonato de calcio se le realizó una pérdida de peso a 1673 K durante 6 h a una velocidad de calentamiento de 1.5 K·min⁻¹. La diferencia entre el valor obtenido, pesado como CaO, y el teórico proporciona el porcentaje que fue aplicado antes de pesar dicho reactivo.

homogenizaron durante 3 h en un molino planetario⁸, se prensaron⁹ y se sometieron a un segundo tratamiento térmico a 1773 K durante 4 h en crisoles tipo ZGS (Pt-10%Rh). De ahora en adelante se denominará a cada una de las composiciones nominales como Ca_x para la serie $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_{2-x/2}\text{□}_{x/2}$ ($x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$ y 0.8).

8.3.2. Caracterización estructural.

8.3.2.1. Difracción de rayos-X de laboratorio, DRXLP.

En la figura 8.3 se representan los difractogramas de rayos-X de laboratorio de polvo de los compuestos con estequiometría nominal $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_{2-x/2}\text{□}_{x/2}$ ($x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$ y 0.8).

Todas las composiciones de la serie $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{Ga}_2\text{O}_7\text{□}_1)\text{O}_{2-x/2}\text{□}_{x/2}$ se obtuvieron como materiales cristalinos, siendo la estructura tipo cuspidina la fase dominante en las condiciones sintéticas empleadas. Las composiciones con $x \geq 0.2$ no son monofásicas segregándose LaCaGaO_4 (marcado en la figura con el símbolo ★, PDF 86-0248) como fase secundaria.

⁸ A 100 r.p.m y divididos en 9 períodos de 20 min, separados por pausa de 3 min y alternando el sentido de giro en cada etapa.

⁹ Mediante un prensado uniaxial a 100 MPa durante un minuto en un troquel de 16 mm de diámetro.

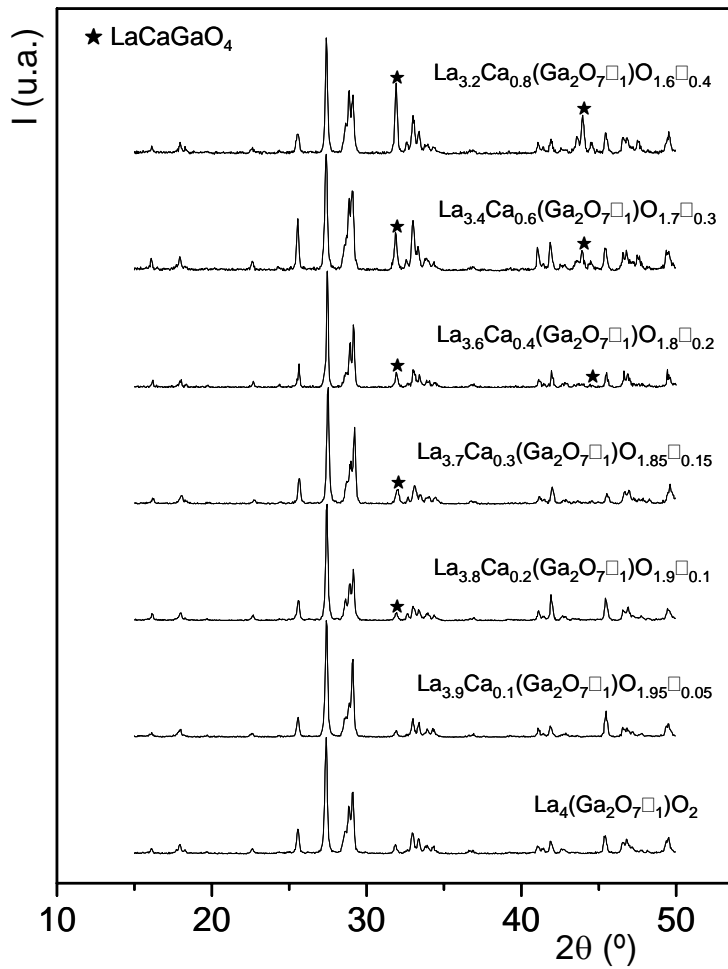


Figura 8.3. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de la serie $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$ y 0.8). Se han etiquetado los picos principales debido a la fase secundaria.

Refinamiento estructural por el método de Rietveld.

Las estructuras cristalinas todas las composiciones preparadas se han refinado por el método de Rietveld utilizando datos de difracción de rayos-X de laboratorio¹⁰. Se ha utilizado como modelo de partida la estructura obtenida para $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7-x)\text{O}_2$ (sección 4.3.2) mediante el refinamiento combinado de DRXLP y DNP donde se modificaron convenientemente el tipo de átomo y los factores de ocupación. El proceso de refinamiento se realizó siguiendo la misma sistemática que en los capítulos anteriores.

Los análisis cuantitativos realizados por el método de Rietveld indicaron que las composiciones $\text{Ca}_{0.2}$, $\text{Ca}_{0.3}$, $\text{Ca}_{0.4}$ y $\text{Ca}_{0.6}$ contenían un 3.8(2), 3.4(2), 13.5(3) y 18.9(3)% en peso de LaCaGaO_4 (ICSD 80946), respectivamente. En base a estos resultados se ha establecido que el límite de solubilidad de la serie debe ser muy cercano a $x=0.1$. En la figura 8.4 se representa una región seleccionada de los difractogramas de la composición $\text{Ca}_{0.6}$ donde se observa el ajuste de los picos debido a la fase secundaria. En la tabla 8.1 se muestran los parámetros de celda, los volúmenes por fórmula unidad y los factores de acuerdo obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

¹⁰ Todos los difractogramas se registraron usando radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ e idénticas condiciones experimentales: rendijas 2, 2, y 0.2 mm, de 15 a 110° (2 θ), tamaño de paso 0.03° y 16s de tiempo de conteo por paso.

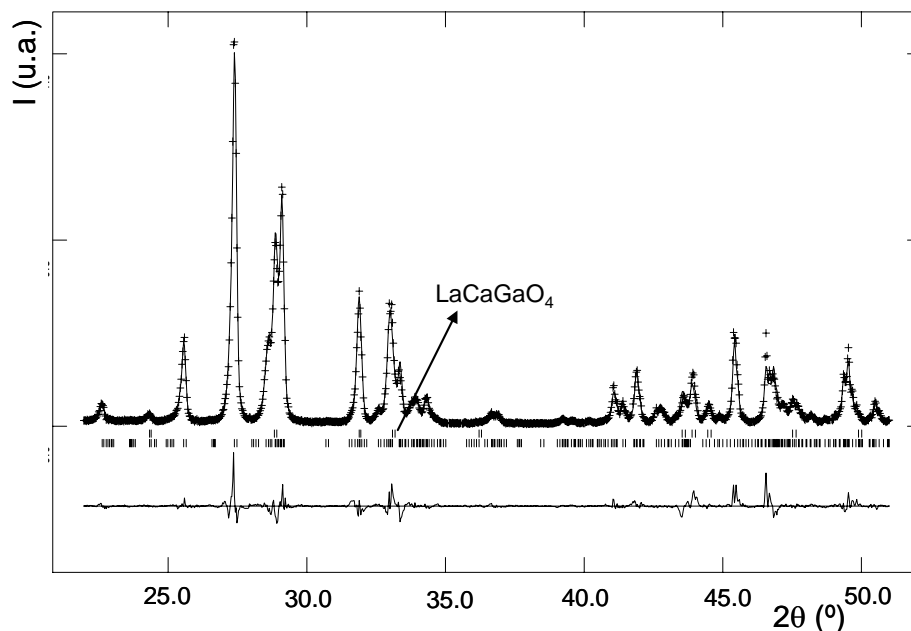


Figura 8.4. Región seleccionada de los difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abajo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{La}_{3.4}\text{Ca}_{0.6}(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_{1.7}\Box_{0.3}$ en el grupo espacial $\text{P}12_1/c1$ en el que se observa con claridad como se segrega la fase secundaria. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

Tabla 8.1. Parámetros de celda, volúmenes por fórmula unidad y factores de acuerdo de $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_{2-x/2}\Box_{x/2}$ (0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 y 0.8) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de rayos-X en el grupo espacial $\text{P}12_1/c1$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)	R _{wp} (%)	R _F (%)
$\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2^a$	7.9768(1)	11.2036(2)	11.6257(2)	109.460(1)	244.90(1)	8.44	2.09
$\text{La}_{3.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_{1.95}\Box_{0.05}$	7.9725(2)	11.2022(3)	11.6320(2)	109.440(2)	244.91(1)	11.59	5.71
$\text{La}_{3.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_{1.9}\Box_{0.1}$	7.9724(2)	11.2001(4)	11.6288(4)	109.446(2)	244.78(1)	10.33	3.89
$\text{La}_{3.7}\text{Ca}_{0.3}(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_{1.85}\Box_{0.15}$	7.9726(2)	11.2019(3)	11.6299(3)	109.445(2)	244.85(1)	14.74	6.60
$\text{La}_{3.6}\text{Ca}_{0.4}(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_{1.8}\Box_{0.2}$	7.9733(2)	11.2022(4)	11.6302(4)	109.446(2)	244.88(1)	14.05	6.66
$\text{La}_{3.4}\text{Ca}_{0.6}(\text{Ga}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_{1.7}\Box_{0.3}$	7.9733(2)	11.2024(3)	11.6305(3)	109.445(2)	244.89(1)	12.24	5.08

^a La síntesis de esta composición se realizó a 1373 K durante 12 h y 1673 K durante 48 h.

El volumen de la celdilla unidad debería disminuir ligeramente a lo largo de la serie de acuerdo con la variación del radio iónico de Shannon (1976) de los cationes coordinados por ocho átomos de oxígeno ($r(\text{La}^{3+})= 1.16$ Å y $r(\text{Ca}^{2+})= 1.12$ Å). Sin embargo, no se observa una tendencia definida,

además, los factores de acuerdo son muy elevados para algunas composiciones lo que indica que la calidad del ajuste no es muy buena. Con objeto de clarificar estos interrogantes se profundizó en la caracterización estructural de estos materiales mediante la realización de medidas de difracción de neutrones de polvo.

8.3.2.2. Difracción de neutrones, DNP.

La estructura cristalina de $\text{Ca}_{0.2}$ a temperatura ambiente (RT) se estudió mediante un refinamiento Rietveld con datos de neutrones. Los análisis cuantitativos realizados mostraron que la composición $\text{Ca}_{0.2}$ contenía, sorprendentemente, un 7.7(1)% en peso de LaCaGaO_4 . Teniendo en cuenta el número de moles de los iones Ca^{2+} introducidos en la síntesis para la preparación de cien gramos de compuesto " $\text{La}_{3.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Ga}_2\text{O}_7)_{0.1}\text{O}_{1.9}$ " (0.023 moles) y el número de moles de este mismo catión, por cien gramos de compuesto, presentes en LaCaGaO_4 obtenido del análisis cuantitativo (0.024 moles), se concluye que todo el Ca se encuentra fuera de la estructura cuspidina formando la fase LaCaGaO_4 . Además, los parámetros de red de la muestra límite de la serie, $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$: $a= 7.9768(1) \text{ \AA}$, $b= 11.2036(2) \text{ \AA}$, $c= 11.6257(2) \text{ \AA}$ y $\beta= 109.460(1)^\circ$; son muy similares a los de la muestra con estequiometría nominal " $\text{La}_{3.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Ga}_2\text{O}_7)_{0.1}\text{O}_{1.9}$ ": $a= 7.9724(2) \text{ \AA}$, $b= 11.2001(4) \text{ \AA}$, $c= 11.6288(4) \text{ \AA}$ y $\beta= 109.446(2)^\circ$. A partir de esta conclusión, se infiere que para la composición $\text{Ca}_{0.1}$ la mayor parte del Ca también se encontrará fuera de la estructura, aunque este punto no se puede confirmar con datos de DRXLP. Por tanto, no existe la serie derivada de Ca con estructura cuspidina. En la figura 8.5 se muestran los difractogramas de neutrones experimental, calculado y la curva diferencia para la composición " $\text{Ca}_{0.2}$ " obtenidos mediante el refinamiento de datos de DNP.

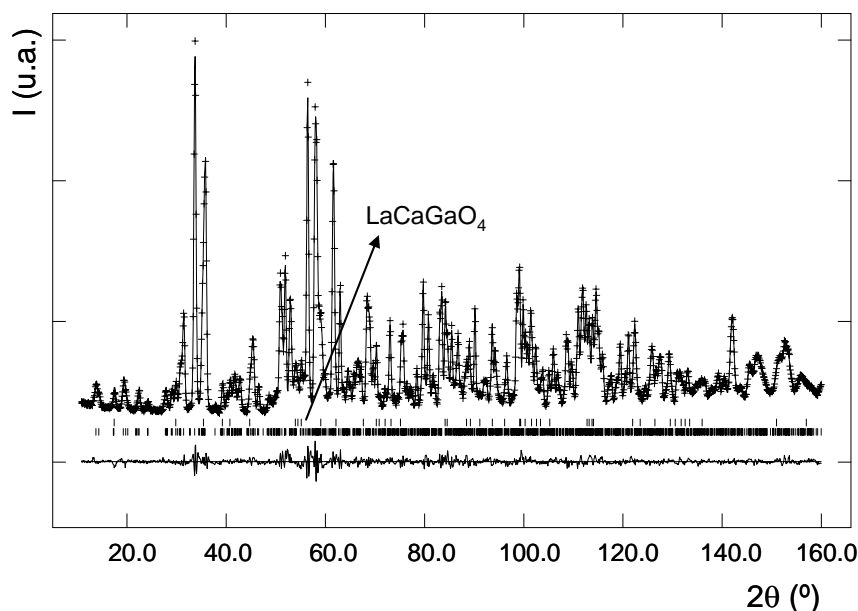


Figura 8.5. Difractogramas de neutrones experimental (++++), calculado (—) y la curva diferencia (abaxo) obtenidos en el refinamiento de Rietveld de “La_{3.8}Ca_{0.2}(GaO₇□₁)O_{1.9}□_{0.1}” en el grupo espacial P12₁/c1 en el que se observa como se segrega con claridad la fase secundaria. Las líneas verticales son las reflexiones permitidas por la simetría.

8.3.3. Caracterización eléctrica.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir del refinamiento de los datos de DNP, carece de sentido mostrar la caracterización eléctrica llevada a cabo en estos materiales. No obstante, es importante destacar que el comportamiento eléctrico que presenta la fase que impurifica, LaCaGaO₄, se pone de manifiesto en algunos de los experimentos realizados, como las medidas a presiones parciales de oxígeno variables o la determinación de número de transporte iónico por el método de la fuerza electromotriz clásico (fem) o por el método de Gorelov. En las figuras 8.6 y 8.7 se representan la conductividad total frente a la presión parcial de oxígeno a 1223 K y la variación del número de transporte iónico, t_o , con la temperatura en dos gradientes diferentes (O₂/aire y 5%H₂-Ar/aire) para la composición “Ca_{0.2}”, respectivamente.

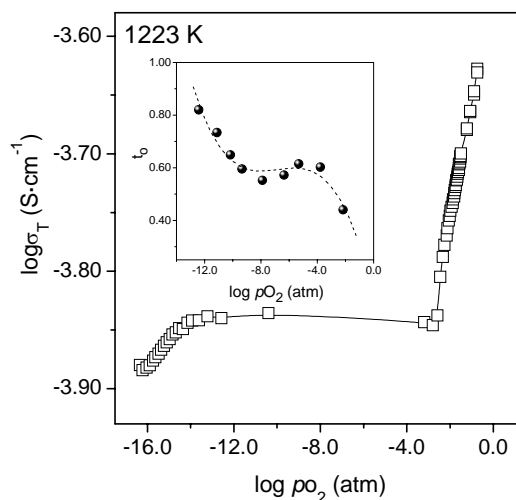


Figura 8.6. Conductividad total a 1223 K en función de la presión parcial de oxígeno para la muestra $\text{La}_{3.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Ga}_2\text{O}_7)_{0.1}\text{O}_{1.9}$. La línea continua es una guía visual. El recuadro interior muestra la dependencia del número de transporte iónico, t_o , determinado por fem clásico, con la presión parcial de oxígeno.

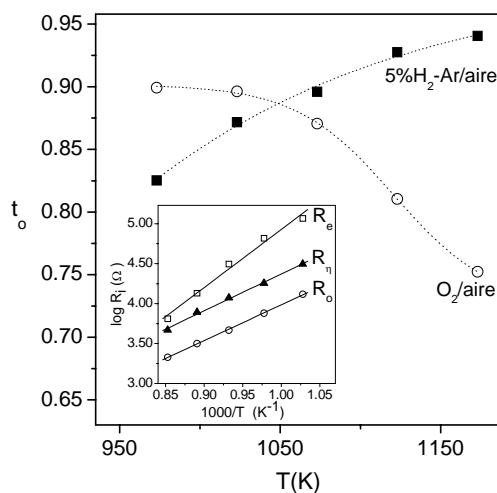


Figura 8.7. Dependencia del número de transporte iónico, t_o , determinado por el método de Gorelov, con la temperatura en condiciones oxidantes (O_2/aire) y reductoras ($5\% \text{H}_2\text{-Ar}/\text{aire}$) para la composición $\text{La}_{3.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Ga}_2\text{O}_7)_{0.1}\text{O}_{1.9}$. Las líneas discontinuas son guías visuales. El recuadro interior muestra la variación con la temperatura de la resistencia iónica (R_o), de polarización (R_η) y electrónica (R_e).

La conductividad total se incrementa bruscamente al aumentar la presión parcial de oxígeno (valores superiores a $\log p(\text{O}_2) \sim -3$ atm), lo que indica una contribución electrónica tipo-p en condiciones oxidantes. Estos resultados están en buen acuerdo con la variación del número de transporte iónico, determinado por fem clásico, con la presión parcial de oxígeno, que disminuye notablemente a medida que ésta aumenta (recuadro interior de la figura 8.6). Esta representación proporciona información meramente cualitativa, ya que los valores están sometidos a error porque la resistencia de polarización es del mismo orden de magnitud que la resistencia electrónica en el rango de temperaturas estudiado (ver recuadro interior de la figura 8.7), lo que indica que la polarización de los electrodos influye significativamente en estos materiales y, que por tanto, los números de transporte, determinados por el método de fem clásico, están negativamente influenciados por la polarización de los electrodos.

Este comportamiento eléctrico está relacionado con la segregación de la fase LaCaGaO_4 , tal y como refirieron Kharton *et al.* (2003) para el compuesto de composición similar, LaSrGaO_4 . Estos autores estudiaron los efectos de la microestructura sobre las propiedades de transporte del electrolito de composición $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM). Los resultados revelaron que cuando las composiciones contenían LaSrGaO_4 y MgO como fases secundarias segregadas en la frontera de grano, los materiales presentaban una significativa conductividad electrónica tipo p. Esta hipótesis está también apoyada por los datos de conductividad electrónica obtenidos en materiales derivados del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ aportados por Kharton *et al.* (2002) y Kim *et al.* (2001), donde la conductividad electrónica tipo p se incrementa con el aumento de la concentración de cationes de Sr^{2+} o Mg^{2+} .

Por otro lado, la disminución de la conductividad a bajas presiones parciales de oxígeno podría estar asociada a una falta de estabilidad de la muestra en la atmósfera reductora.

Los resultados obtenidos en la presente sección permiten concluir que la generación de vacantes de oxígeno adicionales en la subred de aniones óxidos no unidos a los grupos tetraédricos, en la estructura cuspidina, no es viable. Este hecho puede estar relacionado, por un lado, con la inestabilidad de la estructura a admitir más vacantes de la ya existentes y, por otro, con la excesiva cantidad de dopaje empleado.

9. CONCLUSIONES.

Del trabajo realizado en la presente memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

I. Se ha llevado a cabo, con éxito, la síntesis de las series con estequiometrías:

- a) $RE_4(Ga_2O_7\Box_1)O_2$, (RE= La, Nd, Sm)
- b) $La_4(Ga_{2-x}M_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ (M= Si, $x \leq 0.2$; M= Ge, $x \leq 0.6$; M= Sn, $x \leq 0.1$)
- c) $La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$)
- d) $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ ($x \leq 1.2$)
- e) $Nd_4(Al_{2-x}M_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ (M= Si $x \leq 0.2$; M= Ge, $x \leq 0.6$; M= Ti $x \leq 0.6$)

(i) Todas las muestras se han preparado por el método cerámico hasta una temperatura de 1673 K durante 48 h. La síntesis final de las series $Nd_4(Al_{2-x}M_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ (M= Si, Ge, Ti) se llevó a cabo por el método de liofilización calcinando los precursores a 1273 K durante 5 h, ya que, a temperaturas más elevadas se segregan fases secundarias que contienen Nd. En las series donde el metal trivalente (Ga, Al) se sustituye por uno tetravalente (Ge, Ti, Si, Sn) se ha establecido el rango de existencia de la fase cuspidina, resaltando como característica general que la sustitución con los cationes Ge^{4+} o Ti^{4+} tiene mayor límite de solubilidad respecto a los cationes Si^{4+} o Sn^{4+} , llegándose a formar una disolución sólida completa con Ti^{4+} ($La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$).

(ii) Mediante el uso combinado de DRXLP y DNP se ha obtenido una buena descripción estructural y se ha localizado la posición del oxígeno extra, O(10), que se introduce como consecuencia de la sustitución aliovalente de Ga^{3+}/Al^{3+} por Ge^{4+}/Ti^{4+} . El grupo espacial cambia en las series $La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ y $Gd_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$ para una cantidad de

vacantes determinadas. El cambio estructural se produce de simetría monoclinica (grupo espacial $P12_1/c1$) a una simetría intermedia “pseudo-ortorrómbica” (grupo espacial $P2_1/n11$). En el caso de la serie con Ti, se produce otro cambio estructural de simetría “pseudo-ortorrómbica” a ortorrómbica (grupo espacial $Pnam$) para la composición final de la serie, $La_4(Ti_2O_8)O_2$.

(iii) La introducción de iones óxido extra en la posición vacante O(10) junto con el vaciado de la posición O(5) provoca que se nivelen las dos distancias diferentes entre sí, la existente en los grupos digalatos/dialuminatos y entre ellos, respectivamente. Este hecho transforma los pirogrupos presentes en $La_4(Ga_2O_7\Box_1)O_2/Nd_4(Al_2O_7\Box_1)O_2$ en cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas infinitas a lo largo del eje *a* (en el grupo espacial $P12_1/c1$) con algunas interrupciones debido a la ocupación parcial de los oxígenos en ambas posiciones.

(iv) La caracterización eléctrica de los materiales muestra que las oxocuspидinas presentan valores de conductividad moderados con energías de activación que oscilan entre 1.01 y 1.66 eV. La conductividad total aumenta dentro de cada serie conforme lo hace *x*, demostrando como el dopaje con cationes tetravalentes produce un aumento significativo de la conductividad (hasta dos órdenes de magnitud en el caso de la serie $La_4(Ga_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$). Los materiales que contienen Ga presentan conductividades más elevadas que las mostradas por las fases con Al, ya que se produce una contracción del volumen de la celda unidad al pasar de $Nd_4(Ga_2O_7\Box_1)O_2$ ($V/Z= 231.53 \text{ \AA}^3$) a $Nd_4(Al_2O_7\Box_1)O_2$ ($V/Z= 223.96 \text{ \AA}^3$) que provoca una ligera disminución de la movilidad de los iones óxido. El valor máximo de conductividad se alcanza para $La_4(Ga_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\Box_{1-x/2})O_2$. Las energías de activación de las diferentes series a alta temperatura no varían mucho a lo largo de las mismas, lo que sugiere que el mecanismo de

conducción no cambia en ese rango de temperaturas. A modo indicativo, la conductividad total de la muestra $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ con un 99% de compactación es $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 973 K.

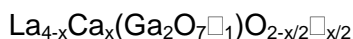
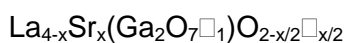
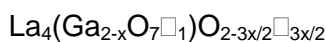
(v) El gráfico de Arrhenius de la serie $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ muestra dos comportamientos claramente diferenciados por encima y debajo de $\sim 950 \text{ K}$. Los valores de energías de activación en la zona de baja temperatura son más bajos que los que corresponderían a un mecanismo de conducción de ion óxido (0.64-0.71 eV) mientras que a alta temperatura los valores oscilan entre 1.01 y 1.48 eV. Una caracterización electroquímica en diferentes atmósferas reveló una significativa conductividad protónica en estos materiales en la zona de baja temperatura.

(vi) El estudio por espectroscopía de impedancias a presiones parciales de oxígeno variables y la caracterización eléctrica mediante técnicas de corriente continua (método de Gorelov) han permitido conocer la contribución electrónica a la conductividad total en las oxocúspidas. Se concluye que, en general, son conductores iónicos de ion óxido y que la contribución electrónica a la conductividad total del sistema puede considerarse despreciable, siendo los números de transporte iónicos muy cercanos a 0.997 y 0.968 a 1123 K bajo condiciones oxidantes para las series $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ y $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$, respectivamente.

(vii) La estabilidad de la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ se ha estudiado en función del tiempo y de la temperatura de calcinación, en condiciones reductoras y atmósfera húmeda. Los resultados obtenidos muestran que las oxo-cúspidas con germanio son más estables que el compuesto sin dopar. $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ se degrada bajo la mayoría de las condiciones estudiadas descomponiendo a Nd_2O_3 y NdAlO_3 . Las composiciones con gadolinio son estables cuando se analizan bajo las mismas condiciones. Estos resultados muestran los efectos beneficiosos de la

sustitución $\text{Al}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$ en la estabilización de la estructura cuspidina para la serie $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ y que las fases con Al en el sitio tetraédrico son más estables conforme decrece el tamaño del catión lantánido ($r_{\text{VIII}}(\text{Gd}^{3+})= 1.05 \text{ \AA}$ y $r_{\text{VIII}}(\text{Nd}^{3+})= 1.11 \text{ \AA}$).

II. Se ha llevado a cabo la síntesis cerámica de las siguientes series con estequiometrías nominales deficientes en oxígeno:



No se ha conseguido obtener ninguna de las composiciones como materiales monofásicos después de varios ensayos usando diversos tipos/duración de molienda, temperaturas y tiempos de reacción. En todas, se segregan fases secundarias ricas en Sr, Ca o Mg. Por lo tanto, se concluye que la creación de vacantes de oxígeno extra en la estructura cuspidina no es factible, al menos, para las cantidades de dopante empleadas.

10. BIBLIOGRAFÍA.**A**

Abraham, F.; Boivin, J. C.; Mairesse, G.; Nowogrocki, G. *Solid State Ionics* **1990**, 40/41, 934.

Abram, E. J.; Sinclair, D. C.; West, A. R. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1978.

Abrantes, J. C. C. "DC Measurements: Programa Informático para el control de multímetro Keithley (mod. 2700+7700) y fuente de potencial Yokogawa (mod. 7651)", Instituto Politécnico de Viana do Castelo (Portugal) **2001**

Acres, G. J. K. "*Journal of Power Sources*" **2001**, 100, 60.

Alder, S.; Steele, B. C. H. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3554.

Anderson, H. U.; Nasrallah, M. M.; Flandermeyer, B. K.; Agarwal, A. K. *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 325.

Arachi, Y.; Ashai, T.; Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Kawada, K.; Tamakoshi, C. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A520.

Arikawa, H.; Nishiguchi, H.; Ishihara, T.; Takita, Y. *Solid State Ionics* **2000**, 136, 31.

Armstrong, R. D.; Dickinson, T.; Willis, P. M. *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 53, 389.

Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R. J.; Irvine, J. T. S.; McEvoy, A. J.; Mogensen, M. B.; Singhal, S.; Vohs, J. *Nature Materials* **2004**, 3, 17.

B

Badwal, S. P. S. *Solid State Ionics* **1992**, 52, 23.

Bansal, K. P.; Kumari, S.; Das, B. K.; Jain, G. C. *Phys. Status Solidi A* **1981**, 64, K125.

Bauerle, J. E. *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, 30, 2657.

Baur, E.; Preis, H. *Z. Electrochem.* **1937**, 43, 727.

Berastegui, P.; Hull, S.; García, F. J.; Grins, J. *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 294.

Bertaut, E. F.; Guillem, M. *Bull. Soc. Fr. Ceram.* **1966**, 72, 57.

Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N. “*Electroquímica Moderna, Volumen 2*”, Editorial Reverté s.a., Barcelona, España, **1980**.

Brandle, C. D.; Steinfink, H. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1320.

Brandom, N. P.; Skinner, S.; Steele, B. C. H. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 183.

Buhrke, V. E.; Jenkins, R.; Smith, D. K. “A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis”, John Wiley and Sons, New York, USA, **1998**.

C

Chesnaud A.; Jourbert, O.; Caldes, M. T.; Ghosh, S.; Piffard, Y.; Brohan, L. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5372.

Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 341.

Collado, J. A.; Aranda, M. A. G.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Bruque, S. J. *Solid State Chem.* **2002**, 167, 80.

Coutures, J. P. *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, 68, 105.

Cowley, J.; Cohen, J. B.; Salomon, M. B.; Wuensch, B. J. "Modulated Structures", 1979, Eds. A.I.P.

D

De Souza, R. A.; Kilner, J. A.; Walter, J. F. *Mater. Lett.* **2000**, 43, 43.

Dinnebier, R. E. *Powder Diffraction* **1999**, 14, 84.

Dokiya, S. *Solid State Ionics* **2002**, 152-153, 383.

E

Elemans, J. B. A. A.; Van Laar, B.; Van Der Veen, K. R.; Loopstra, B. O. *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 238.

Etsell, T. H.; Flengas, S. N. *Chem. Rev.* **1970**, 70, 330.

Evans, I. R.; Howard, J. A. K.; Evans, J. S. O. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4047.

F

Fagg, D. P.; Kharton, V. V.; Frade, J. R.; *J. Electroceram.* **2002**, 9, 199.

Fang, Q. F.; Wang, X. P.; Li, Z. S.; Zhang, G. G.; Yi, Z.G. *Mater. Sci. Eng.* **2004**, 370, 365.

Flandermeyer, B. K.; Nasrallah, M. M.; Agarwal, A. K.; Anderson, H. U. *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, 67, 195.

Flandermeyer, B. F.; Nasrallah, M. M.; Sparlin, D. M.; Anderson, H. U. *High Temp. Sci.* **1985**, *20*, 259.

Fournier, J. P.; Fournier, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 4227.

G

Gallagher, P. K.; Johnson, D. W.; Jr.; Vogel, E. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1977**, *60*, 28.

Georges, S.; Goutenoire, F.; Laligant, Y.; Lacorre, P. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2317. (a)

Georges, S.; Goutenoire, F.; Altofer, F.; Sheptyakov, D.; Fauth, F.; Suard, E.; Lacorre, P. *Solid State Ionics* **2003**, *161*, 231. (b)

Georges, S.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Steil, M. C.; Skinner, S. J. Wiemhoefer, H. D.; Lacorre, P. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2004**, *7*, 51.

Gesing, Th. M.; Uecker, R.; Buhl, J. C. *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 431.

Gervais, M.; Douy, A. *Materials Science and Engineering* **1996**, *B38*, 118.

Gettys, W. E.; Keller, F. J.; Skove, M. J. "Física clásica y moderna", Editorial McGraw-Hill, Madrid, España, **1991**.

Guillen, M.; Bertaut, E. F. C. *R. Acad. Sci.* **1966**, *262*, 962.

Goodenough, J. B. *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 564.

Goodenough, J. B.; Ruíz-Díaz, J. E.; Zhen, Y. S. *Solid State Ionics* **1990**, *44*, 21.

Gorelov, V. P. *Elektrokhimiya* **1988**, *24*, 1380.

Goutenoire, F.; Isnard, O.; Suard, E.; Bohnke, O.; Lalignant, Y.; Retoux, R.; Lacorre, P. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 119.

Grove, W. R. *Philos. Mag.* **1839**, *14*, 127.

H

Hammouche, A.; Siebert, E.; Hammou, A. *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 367.

Hayashi, H.; Inaba, H.; Matsuyama, M.; Lan, N. G.; Dokiya, M.; Tagawa, H. *Solid State Ionics* **1999**, *122*, 1.

Hayashi, S.; Fukaya, K.; Saito, H. *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, *7*, 457.

Higuchi, M.; Kodaria, K.; Nakayama, S. *J. Cryst. Growth* **1999**, *207*, 298.

Higuchi, M.; Katase, H.; Kodaria, K.; Nakayama, S. *J. Cryst. Growth* **2000**, *218*, 282. (a)

Higuchi, M.; Kodaria, K.; Nakayama, S. *J. Cryst. Growth* **2000**, *216*, 317. (b)

Hildrum, R.; Aasland, S.; Johannesen, Ø. *Solid State Ionics* **1993**, *66*, 207.

Hodge, I. M.; Ingram, M. D.; West, A. R. *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *58*, 429.

Höfer, H. E.; Kock, W. F. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2889.

Huang, Y. H.; Dass, R. I.; Xing, Z. L.; Goodenough, J. B. *Science* **2006**, *312*, 254.

I

Inaba, H.; Tagawa, H. *Solid State Ionics* **1996**, *83*, 1.

Irvine, J. T. S.; Derek, C. S.; West, A. R. *Advanced Materials* **1990**, *3*, 132.

Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3801. (a)

Ishihara, T.; Matsuda, H.; Mizuhara, Y.; Takita, Y. *Solid State Ionics* **1994**, *70-71*, 234. (b)

Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. *Solid State Ionics* **1995**, *79*, 147.

Islam, M. S.; Tolchard, J. R.; Slater, P. R. *Chem. Commun.* **2003**, 1486.

Iwahara, H.; Esaka, T.; Sato, T.; Takahashi, T. *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 173.

Iwahara, H.; Uchida, H.; Ono, K.; Ogaki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 529.

J

Jeitschko, W.; Sleight, A. W. *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 2088.

Jero, P. D.; Kriven, W. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, C-454.

Jiang, N.; Wachsman, E. D.; Jung, S. *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 347.

Johnson, D. Zview Program, Versión 2.8, Scribner Associates, Inc., Southern Pines, North Carolina, **1990-2002**.

Jonker, G. H.; Van Santen, J. H. *Physica* **1950**, *16*, 337.

Jonker, G. H. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 1424.

Jonscher, A. K. *“Dielectric relaxation in solids”*, Chelsea Dielectric Press, **1983**.

Joubert, O.; Magrez, A.; Chesnaud, A.; Caldes, M. T.; Jayaraman, V.; Piffard, Y.; Brohan, L. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1413.

K

Karim, D. P.; Aldred, A. T. *Phys.Rev. B* **1979**, *20*, 2255.

Kharton, V. V.; Naumovich, E. N.; Vecher, A. A. *J. Solid State Electrochem.* **1999**, *3*, 61.

Kharton, V. V.; Yaremchenko, A. A.; Naumovich, E. N.; Marques, F. M. B. *J. Solid State Electrochem.* **2000**, *4*, 243.

Kharton, V. V.; Figueiredo, F. M.; Navarro, L.; Naumovich, A. V.; Kovalevsky, A. A.; Yaremchenko, A. P.; Viskup, A. P.; Carneiro, A.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1105. (a)

Kharton, V. V.; Naumovich E. N.; Yaremchenko, A. A.; Marques, F. M. B. *J. Solid State Electrochem.* **2001**, *5*, 160. (b)

Kharton, V. V.; Yaremchenko, A. A.; Viskup, A. P.; Figueiredo, F. M.; Shaulo, A. L.; Kovalevsky, A. V.; Naumovich, E. N.; Marques, F. M. B. *Ionics* **2002**, *8*, 215.

Kharton, V. V.; Shaula, A. L.; Vyshatko, N. P.; Marques, F. M. B. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 1817.

Kharton, V. V.; Marques, F. M. B.; Atkinson, A.; *Solid State Ionics* **2004**, *174*, 135.

Kendall, K. “*Tubular cells: a novel SOFC design*”, Final Year Project Report, Middlesex University, July-**1993**.

Kendall, K. R.; Navas, C.; Thomas, J. K.; Loye, H. C. *Solid State Ionics* **1995**, *82*, 215.

Kim, J. H.; Yoo, H. I. *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 105.

Klug, H. P.; Alexander, L. E. "X-Ray Diffraction Procedures", John Wiley and Sons, New York. USA, **1974**.

Koc, R.; Anderson, H. U. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 5477.

Kolitsch, U.; Seifert, H. J.; Aldinger, F. *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 38.

Kramer, S.; Spears, M.; Tuller, H. L. *Solid State Ionics* **1994**, *72*, 59.

Kramer, S. A.; Tuller, H. L. *Solid State Ionics* **1995**, *82*, 15.

Kudo, T.; Obayashi, H. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 415.

Kudo, T.; Fueki, K. "Solid State Ionics", Kodansha Ltd, Tokyo, Japan, **1990**.

Kuo, J. H.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M. *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 55.

L

Labrincha, J. A.; Frade, J. R.; Marques, F. M. B. *Solid State Ionics* **1993**, *61*, 71.

Labrincha, J. A.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R. *J. Mater. Sci.* **1995**, *77*, 2785.

Labrincha, J. A.; Frade, J. R.; Marques, F. M. B. *Solid State Ionics* **1997**, *99*, 33.

Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Laligant, Y. *Nature* **2000**, *404*, 856.

León-Reina, L.; Martín-Sedeño, M. C.; Losilla, E. R.; Cabeza, A.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Marques, F. M. B.; Sheptyakov, D. V.; Aranda, M. A. G. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2099.

León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Aranda, M. A. G. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1142.

León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Martín-Sedeño, M. C.; Bruque, S.; Núñez, P.; Sheptyakov, D. V.; Aranda, M. A. G. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 596.

León-Reina, L. Tesis Doctoral “Oxoapatitos de lantano como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido, SOFC”, **2005**.

Liu, M.; Hu, H. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L109.

Liu, F. S.; Liu, Q. L.; Liang, J. K.; Song, G. B.; Luo, J.; Yang, L. T.; Zhang, Y.; Rao, G. H. *Journal of Alloys Compounds* **2004**, *381*, 26.

Lozano, J. J.; Vigata, J. L. “*Fundamentos de química general*”, Editorial Alhambra Longman, s. a., Madrid, España, **1983**.

Lyubkina, I. Y.; Kononyuk, I. F. *Inorg. Mater.* **1986**, *22*, 861.

M

Macdonald, J. R. “*Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*”, John Wiley and Sons, New York, USA, **1987**.

Macedo, P. B.; Moyhahan, C. T.; Bose, R. *Phys. Chem. Glass* **1972**, *13*, 171.

Marques, R. M. C.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R. *Solid State Ionics* **1994**, *73*, 15. (a)

Marques, R. M. C.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R. *Solid State Ionics* **1994**, *73*, 27. (b)

Marrero-López, D.; Núñez, P.; Abril, M.; Lavín, V.; Rodríguez-Mendoza, U. R.; Rodríguez, V. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 345-346, 377. (a)

Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J. C.; Pérez.Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J. C. C.; Frade, J. R. *J. Solid State Electrochem.* **2004**, 8, 638.(b)

Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Irving, J. T. S.; Núñez, P. *Electrochimia Acta* **2005**, 50, 4385.

Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Zhou, W.; Irving, J. T. S.; Núñez, P. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 278.

Marrero-López, D. Tesis Doctoral “*Síntesis y caracterización de nuevos conductores iónicos basados en $La_2Mo_2O_9$* ”, **2006**.

McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louer, D.; Scardi, P. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 36.

Minh, N. Q.; Horne, C. R.; Liv, F.; Staszak, P. R.; Still-Wagon, T. L.; Ackeren, van J. *Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Pennington, **1989**.

Minh, N.Q. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 563.

Minh N. Q.; Takahashi, T. “*Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*” Editorial Elsevier Science B.V. Ámsterdam **1995**.

Mizusaki, J.; Yamauchi, S.; Fueki, K.; Ishikawa A. *Solid State Ionics* **1984**, 12, 119.

Mizusaki, J.; Yasuda, I.; Shimoyama, J.; Yamauchi, S.; Fueki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 467.

Mizutani, Y.; Kawai, M.; Nomura, K.; Nakamura, Y.; Yamamoto, O. *The Electrochemical Society Proceedings*, Pennington, **1997**, 37.

Mogensen M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.; *Solid State Ionics* **2000**, 129, 63.

Müller-Buschbaum, H.; Scheunemann, K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 1091.

Müller-Buschbaum, H.; Werner, J. P. *J. Alloys Compd.* **1994**, 206, L11.

Mumme, W. G.; Wadsley, A. D. *Acta Crystallogr.* **1968**, 24, 1327.

N

Nakayama, S.; Kageyama, T.; Aono, H.; Sadaoka, Y. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1801.

Nakayama, S.; Sakamoto, M.; Higuchi, M.; Kodaira, K.; Sato, M.; Kakita, S.; Suzuki, T.; Itoh, K. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19, 507.

Nakayama, S.; Sakamoto, M. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 1627.

Nerst, W. *Z. Electrochem.* **1899**, 6, 41.

Norby, T. *Solid State Ionics* **1999**, 125, 1.

Novocontrol GmbH, "*WinDETA owner's manual*", Hundsangen, Germany, **1995**.

O

O'Keeffe, M.; Hyde, B. G. *Struct. Bonding* **1985**, 61, 77.

Ormerod, R. M. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 17.

Otoshi, S.; Sasaki, H.; Ohnishi, H.; Hase, M.; Ishimaur, K.; Ippommatsu, M.; Higuchi, T.; Miyayama, M.; Yanagida, H. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1519.

P

Pavlov, V. I.; Bogush, A. K.; Bychkov, G. L. *Inorg. Mater (Engl. Transl.)* **1984**, *20*, 752.

Peña-Martínez, J.; Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J. C.; Savaniu, C.; Núñez, P.; Irvine, J. T. S.; *Chemistry of Materials* **2006** *10* 1001.

Pérez-Coll, D. Tesis Doctoral “*Materiales nanoestructurados a base de ceria para pilas de combustible: propiedades de transporte iónico y electrónico*”, **2005**.

Pérez-Mato, J. M. “*International Workshop on Methods of Structure Analysis of Modulated Structures and Quasi-crystals*” **1991**, Lecture Notes, Lekeitio, Univ. del País Vasco.

Pernot, E.; Anne, M.; Bacmann, M.; Strobel, P.; Fouletier, J.; Vannier, R. N.; Mairesse, G.; Abraham, F.; Nowogrocki, G. *Solid State Ionics* **1994**, *70/71*, 259.

Porras-Vázquez, J. M.; De la Torre, A. G.; Marrero-López, D.; Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G. *Dalton Transactions* **2006**, *22*, 2691.

R

Rickert, H. *Electrochemistry of Solids* (Una introducción), **1982**, Springer, Berlin.

Rodríguez-Carvajal, J.; Fernández-Díaz, M. T.; Martínez, J. L. *J. Phys. Condens. Mater.* **1991**, *3*, 3215.

Ruiz-Morales, J. C.; Canales-Vázquez, J.; Savaniu, C.; Marrero-López, D.; Zhou, W.; Irvine, J. T. S. *Nature* **2006**, *439*, 568.

S

Saburi, S.; Kawahara, A.; Henmi, C.; Kusachi, I.; Kihara, L. *Mineral. J.* **1977**, *8*, 286.

Sakai, N.; Kawada, T.; Yokokawa, H.; Dokiya, M.; Iwata, T. *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 4531.

Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.; Nafe, H.; Aldinger, F. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 1801.

Sansom, J. E. H.; Richings, D.; Slater, P. R. *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 205.

Sansom, L. Hildebrandt, L.; Slater, P. R. *Ionics* **2002**, *8*, 155.

Sansom, J. E. H.; Slater, P. R. *Solid State Phenomena* **2003**, *90-91*, 195.

Scotti, C.; Gharbage, B.; Lauret, H.; Levy, M.; Hammou, A. *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 1215.

Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.

Singhal, S. C.; Kendall, K. “*High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*”, Elsevier Ltd., Kidlington-Oxford, UK, **2003**.

Spacil, H. S., U.S. Patent 3, 558, 360, 30 Oct. **1964**; modificada el 2 de Noviembre **1967** y 31 Marzo **1970**.

Steele, B. C. H. “*High Tech Ceramics Vol. A*” Editorial P. Vicenzini, Elsevier Sci. Pu. Amsterdam, **1987**.

Steele, B. C. H. *Ceramic Internacional* **1993**, 19, 269.

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

Steele, B. C. H. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 1053.

Steele, B. C. H.; Heinzl, A. *Nature* **2001**, 414, 345.

Stephens, P. W. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 281.

Stevenson, J. W.; Armstrong, T. R.; McGready, D. E.; Pederson, L. R.; Weber, W. J. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3613.

Stevenson, J. W.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M. *J. Solid State Chem.* **1993**, 102, 175.

Subasri, R.; Matusch, D.; Näfe, H.; Aldinger, F.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 129.

Subba Rao, G. V.; Wanklyn, B. M.; Rao, C. N. R. *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 345.

Sujatha Devi, P.; Subba Rao, M. *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 237.

T

Takahashi, T.; Iwahara, H. *Energy Conversion* **1971**, 11, 105.

Takahashi, T.; Iwahara, H.; Arai, T. *J. Appl. Electrochem.* **1975**, 5, 187.

Takahashi, T.; Iwahara, H. *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 1447.

Takeda, Y.; Kano, R.; Noda, M.; Tomida, Y.; Yamamoto, O. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 2656.

Takeda, Y.; Nakai, S.; Kojima, T.; Kanno, R.; Imanishi, N.; Shen, G. Q.; Yamamoto, O.; Mori, M.; Asakawa, C.; Abe, T. *Mater. Res. Bull.* **1991**, *26*, 153.

Takizawa, H.; Shimada, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 2489.

Tanaka, J.; Umehara, M.; Tamura, S.; Tsukioka, M.; Ehara, S. *J. Phys. Solc. Jpn.* **1982**, *51*, 1236.

Tao, S.; Irvine, J. T. S. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 1245.

Tolchard, J. R.; Islam, M. S.; Slater, P. R. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1956.

Tolochko, S. P.; Kononyuk, I. F.; Zonov, Y. G.; Ivashkevich, L. S. *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1987**, *23*, 743.

Tolochko, S. P.; Kononyuk, I. F.; Lyutsko, V. A.; Zonov, Y. G. *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1987**, *23*, 1342.

Tschope, A. *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 267. (a)

Tschope, A.; Sommer, E.; Birringer, R. *Solid State Ionics* **2001**, *131*, 143. (b)

V

Van Roosmalen, J. A. M.; Huijsmans, J. P. P.; Plomp, L. *Solid State Ionics* **1993**, *66*, 279.

Vanier, R. N.; Mairesse, G.; Abraham, F.; Nowogrocki, G. *Solid State Ionics* **1994**, *70/71*, 248.

Vogel, E. M.; Johnson, D. W. *Thermochim. Acta.* **1975**, *12*, 49.

Voorhoeve, R. J. H.; Remeika, J. P.; Trimble, L. E.; Cooper, A. S.; Disalvo, F. J.; Gallagher, P. K. *J. Solid State Chem.* **1975**, *14*, 395.

W

Wagner, C. Z. *Phys. Chem.* **1933**, Bd25, 25.

Wang, X. P.; Fang, Q. F.; Li, S. Z.; Yi, G. Z.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 3434.

Warshaw, I.; Roy, R. *J. Am. Ceram. Soc.* **1959**, 42, 434.

Weber, W. J.; Griffin, C. W.; Bates, J. L. *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, 70, 265.

Wells, A. F. “*Structural Inorganic Chemistry*”, 5th Eds; Oxford University Press: New York, **1987**, 1187.

West, A. R. “*Basic Solid State Chemistry*”, John Wiley and Sons, Chichester, UK, **1999**.

Widerøe, M.; Münch, W.; Larring, Y.; Norby, T. *Solid State Ionics* **2002**, 154-155, 669.

Wiles, D. B.; Young, R. A. *J. Appl. Cryst.* **1981**, 14, 149.

Wold, A.; Arnott, R. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, 9, 176.

Y

Yamamoto, O.; Arachi, Y.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Mizutani, Y.; Kawai, M.; Nakamura, Y. *Solid State Ionics* **1995**, 79, 137.

Yamamoto, O.; Arachi, Y.; Sakai, H.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Mizutani, Y.; Kawai, M.; Nakamura, Y. *Ionics* **1998**, 4, 403.

Yamamoto, O. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 2423.

Yamane, H.; Ogawara, K.; Omori, M.; Hirai, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78, 2385.

Yamane, H.; Shimada, M. *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 466.

Yamane, H.; Sakamoto, T.; Kubota, S.; Shimada, M. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 307.

Yamija, T.; Susuki, H.; Yogo, T.; Iwahara, H. *Solid State Ionics* **1992**, *51*, 101.

Yaremchenko, A. A.; Kharton, V. V.; Naumovich, E. N.; Tonoyan, A. A.; Samokhval, V. V. *J. Solid State Electrochem.* **1998**, *2*, 308.

Yasuda, I.; Hikita, T. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1699.

Z

Zhu, B. J. *Power Sources* **2003**, *114*, 1.

Enhancement of Oxide Ion Conductivity in Cuspidine-Type Materials

M. C. Martín-Sedeño,[†] E. R. Losilla,[†] L. León-Reina,[†] S. Bruque,[†]
D. Marrero-López,[‡] P. Núñez,[‡] and M. A. G. Aranda^{*,†}

Departamento de Química Inorgánica, Universidad Málaga, 29071 Málaga, Spain, and
Departamento de Química Inorgánica, Universidad La Laguna,
38200 La Laguna, Tenerife, Spain

Received July 30, 2004. Revised Manuscript Received September 23, 2004

Two oxy-cuspidine series, $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ (RE = La, Nd, Sm) and $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$), have been prepared as single phases. The room-temperature crystal structures have been determined from joint Rietveld refinements of neutron and laboratory X-ray powder diffraction data for $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ and $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$. $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ is monoclinic (space group $P2_1/c$) with $a = 7.9791(1)$ Å, $b = 11.2054(2)$ Å, $c = 11.6276(2)$ Å, $\beta = 109.468(1)^\circ$, and $V = 980.18(3)$ Å³; and the Rietveld refinement converged to $R_F^{\text{NPD}} = 0.8\%$ and $R_F^{\text{LXRPD}} = 2.1\%$. $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ is also monoclinic with $a = 8.0097(1)$ Å, $b = 11.1601(2)$ Å, $c = 11.6426(4)$ Å, $\beta = 110.107(4)^\circ$, and $V = 977.29(5)$ Å³; and the Rietveld refinement converged to $R_F^{\text{NPD}} = 1.9\%$ and $R_F^{\text{LXRPD}} = 3.3\%$. The main structural result is the location of the extra-oxygen between the tetrahedral digallate/germanate groups. The insertion of this oxygen transforms the isolated pyrogroups to infinite distorted trigonal bipyramid chains with some interruptions due to the partial occupancy of oxygens. The electrical results from impedance spectroscopy in static air and under reducing atmosphere indicate that the samples are pure oxide ion conductors. The activation energies for these oxy-cuspidine materials are close to 1.2 eV. The ionic conductivity slightly increases along the $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ series as the unit cell volume increases. The enhancement in the overall oxide conductivity along the $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ series is large, as increases from $6.1(9) \cdot 10^{-6}$ S·cm⁻¹ for $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ to $7.0(4) \cdot 10^{-4}$ S·cm⁻¹ for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ at 1073 K. The ion transference number for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ determined by combining the impedance data and the electromotive force measurements, using Gorelov's method, is higher than 0.99 in the studied oxygen partial pressure range, 0.21 to 10^{-20} atm.

Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are electrochemical devices that allow the direct conversion of chemical to electrical energy with low emission of pollutants, low noise, and high energy-conversion efficiency.^{1,2} Each SOFC unit consists of a cathode and an anode electrode that must be porous (to allow gas diffusion) and a dense electrolyte. This electrolyte must have a high oxide conductivity, negligible electronic conductivity, good chemical compatibility with the cathode/anode materials, and low thermal expansion. Traditionally, the SOFC electrolyte in the commercial systems is a self-supported (~100-micrometer thick) yttria stabilized zirconia (YSZ) film. This material has been favored over the years because it exhibits high oxide ion conductivity although only at elevated temperatures (1173–1273 K) and a good chemical stability under both reducing and oxidizing atmospheres. Hence, there is a huge research effort in order to find and develop new oxide ion conductors which may display higher conductivities at lower temperatures.

Many oxide ion conductors are being deeply studied including fluorite-type oxides such as $(\text{CeO}_2)_{0.8}-(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$ ³ and $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}-(\text{RE}_2\text{O}_3)_{0.25}$;⁴ perovskite-type oxides such as $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ⁵ and $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$;⁶ and BIMEVOX $(\text{Bi}_2\text{V}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_{5.29})$.⁷ Rare earth oxy-apatites⁸ have also been attracting considerable interest due to their high oxide ion conductivity and the unraveling of a new mechanism based on interstitial oxygen instead of vacancies.^{9,10}

A new family of ionic conductors based on the cuspidine structure has been recently reported.¹¹ Minerals

(3) Torrens, R. S.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A. *Solid State Ionics* **1998**, *111*, 9.

(4) Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.; Nafe, H.; Aldinger, F. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *29*, 1801.

(5) Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3801.

(6) Taniguchi, N.; Yasumoto, E.; Nakagiri, Y.; Gamo, T. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1744.

(7) Krok, F.; Abraham, I.; Bango, D.; Bogusz, W.; Nelstrop, J. A. *Solid State Ionics* **1998**, *111*, 37.

(8) Nakayama, S.; Kageyama, T.; Aono, H.; Sadaoka, Y. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1801.

(9) Islam, M. S.; Tolchard, J. R.; Slater, P. R. *Chem. Commun.* **2003**, 1486. Tolchard, J. R.; Islam, M. S.; Slater, P. R. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1956.

(10) León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Aranda, M. A. G. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1142.

(11) Joubert, O.; Magrez, A.; Chesnaud, A.; Caldes, M. T.; Jayaraman, V.; Piffard, Y.; Brohan, L. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1413.

* To whom correspondence should be addressed: g_aranda@uma.es.

[†] Universidad Málaga.

[‡] Universidad La Laguna.

(1) Steele, B. C. H.; Heinzel, A. *Nature* **2001**, *414*, 345.

(2) Ormerod, R. M. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 17.

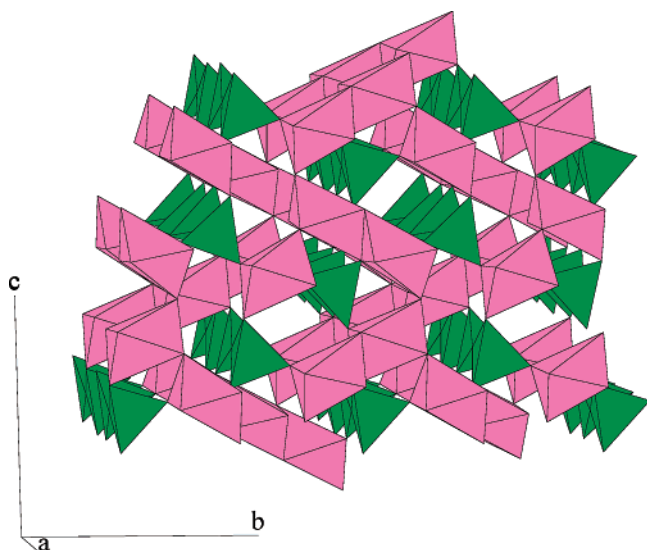


Figure 1. Polyhedral view of the oxygen stoichiometric oxy-cuspidine structure: i.e., $\text{Eu}_4(\text{Al}_2\text{O}_7)\text{O}_2$.

belonging to the cuspidine group have the following general stoichiometry: $\text{M}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{X}_2$ (M = divalent cation; X = OH, F, O), and with $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH},\text{F})_2$ being the archetype compound.¹² The cuspidine structure, see Figure 1, can be described as built up of chains of edge-sharing MO_7/MO_8 polyhedra running parallel to the a -axis (in the $P2_1/c$ space group) with tetrahedral disilicates groups, Si_2O_7 , interconnecting these ribbons through the vertexes. The structural formula of cuspidine is better described as $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7\Box)(\text{OH},\text{F})_2$ in order to show a vacant position into the crystal structure. The filling of that position may convert the isolate pyrogroups into infinite chains of distorted trigonal bipyramids. In fact, it has been recently pointed out¹¹ that the $\text{M}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ (M = La, Y, Nd, Eu)^{13–16} compounds crystallize in an orthorhombic structure very related to that of cuspidine. In these compounds, usually formulated as M_2TiO_5 , the condensed tetrahedral groups are replaced by infinite chains of trigonal bipyramids by filling the anionic vacancies in the cuspidine structure.

Several oxy-cuspidine materials are known, including $\text{Eu}_4(\text{Al}_2\text{O}_7)\text{O}_2$,¹⁷ $\text{Y}_4(\text{Al}_2\text{O}_7)\text{O}_2$,^{18,19} and $\text{Pr}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$,²⁰ but only the structure of oxygen stoichiometric $\text{Y}_4(\text{Al}_2\text{O}_7)\text{O}_2$,¹⁹ has been studied by neutron powder diffraction, NPD. The oxy-cuspidine structure is tolerant to cation substitution. For example, it is possible to substitute Ga^{3+} for a tetravalent cations (Ge^{4+} , Ti^{4+}) and the charges are balanced by extra oxygen, $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ (M = Ti, Ge).¹¹

(12) Saburi, S.; Kawahara, A.; Henmi, C.; Kusachi, I.; Kihara, K. *Mineral. J.* **1977**, *8*, 286.

(13) Bertaud, E. F.; Guillem, M. *Bull. Soc. Fr. Ceram.* **1966**, *72*, 57.

(14) Mumme, W. G.; Wadsley, A. D. *Acta Crystallogr.* **1968**, *24*, 1327.

(15) Müller-Buschbaum, H.; Scheunemann, K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1091.

(16) Müller-Buschbaum, H.; Werner, J. P. *J. Alloys Compd.* **1994**, *206*, L11.

(17) Brandle, C. D.; Steinfink, H. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1320.

(18) Christensen, A. N.; Hazell, R. G. *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 226.

(19) Yamane, H.; Shimada, M.; Hunter, B. A. *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 466.

(20) Gelsing, Th. M.; Uecker, R.; Buhl, J. C. Z. *Kristallogr.* **1999**, *214*, 431

The aim of this work is to evaluate the cuspidine structure as a candidate for oxide ionic conductors. To do so, we have prepared the $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ (RE = La, Nd, Sm) oxygen stoichiometric materials and the $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ oxygen-variable series. NPD has been used to describe the crystal structures including the oxygen sublattices, and electrochemical characterization has allowed study of the oxide conductivity features.

Experimental Section

Syntheses. The series $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ (RE = La, Nd, Sm) and $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1.0) were prepared by the ceramic method using high purity oxides: RE_2O_3 [RE = La, Nd, Sm] (Alfa, 99.999%), GeO_2 (Aldrich, 99.998%) and Ga_2O_3 (Alfa, 99.999%). Rare-earth oxides were precalcined at 1273 K for 2 h in order to achieve decarbonation. The precursors were mixed in the appropriate amounts to prepare 8 g of sample.

The starting mixtures were ground in an agate mortar for 10 min, pelletized, and heated at 1473 K (1373 K for Ge-doped samples) for 12 h in Pt crucibles. After cooling, the samples were ground to powder and milled for 3 h in a Fritsch ball mill (model Pulverizette 7, 45 cm³ agate vessel containing 7 agate balls with a diameter of 15 mm) at 100 rpm with reverse rotation each 20 min. The resulting powders were pelletized again and a second thermal treatment was carried out at 1673 K for 48 h in ZGS–Pt-10%Rh crucibles. $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ needed a last thermal treatment at 1773 K for 2 h. Pellet weight losses, linked to Ge volatilization, at these temperatures and times, were found negligible. The samples are hereafter labeled as RE_4 and Ge_x for $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ (RE = La, Nd, Sm) and $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0) series, respectively.

Powder Diffraction. All samples were characterized by laboratory X-ray powder diffraction (LXRPD) at room temperature. The powder patterns were collected on a Siemens D5000 automated diffractometer using graphite-monochromated $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ radiation. The compounds were scanned between 15 and 100° (2θ) in 0.03° steps, counting 17 s per step.

NPD data were collected on a HRPT diffractometer [SINQ neutron source at Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland] in the “medium-resolution” mode with a wavelength of ~ 1.886 Å which was selected by the (511) reflection of the vertically focusing Ge monochromator. The samples were loaded in a vanadium can for the RT-NPD patterns and in a steel can for the high-temperature (773 and 1173 K) patterns. The overall measuring time was ~ 5 h per pattern to have good statistics over the 2θ angular range of 5–165° [21 – 0.95 Å] with 0.05° step size. Powder diffraction peaks from the steel holder were removed from the HT refinements.

Full structural characterization was carried out for $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ and $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ by a combined analysis of LXRPD and NPD data at RT. Crystal structures at high temperature have been derived exclusively from the NPD data for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$. All Rietveld²¹ analyses were done using the GSAS suite of programs.²²

Chemical Analysis. The La/Ga and La/Ge molar ratios for the Ge_x series were checked by analytical electron microscopy using a Philips CM200 Supertwin-DX4 with an electron microanalysis probe EDX. The detector system has an ultrathin window resulting in a resolution of 149 eV. A measurement time of 100 s per crystal were established for data acquisition. Samples for electron microscopy study were prepared as follows: a small amount of powder was finely ground in an agate mortar and dispersed in absolute ethanol; several drops of the resultant suspension were deposited onto a carbon film supported on a copper grid. $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ (from

(21) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.

(22) Larson, A. C.; von Dreele, R. B. *GSAS Program*; Los Alamos National Lab Rep. No. LA-UR-86748; Los Alamos, NM, 1994.

this study) and $\text{La}_{9.55}\text{Ge}_6\text{O}_{26.325}$ (extensively studied in ref 23) were used as standards for the AEM study. More than 10 microcrystallites for each single phase sample were studied.

Electrical Measurements. An impedance spectroscopy study was carried out in air and under an Ar-H_2 (5%) gas mixture on cylindrical pellets (~10 mm diameter, ~1 mm thickness) obtained by uniaxially compressed powder (~0.3 g, 5 min, 600 MPa) sintered at 1673 K for 4 h. Pellets have compactions close to 80% of the theoretical value taking into account masses and volumes, and the crystallographic densities. Denser pellets were prepared for the sample with the highest overall conductivity, $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$. First, a finer homogeneous particle size powder was obtained by grinding the initial powdered sample in a vibratory ball mill (Retsch, 2 zirconia balls with a diameter of 12.25 mm and a vessel volume of 8 cm^3) at 20 Hz, dropping the average particle size from 8.4 to 2.7 μm (as measured by a Coulter LS130 laser diffraction particle size analyzer). Then, a dilatometric study (Setsys16/18 Setaram) allowed delineation of the optimum sintering temperature that must be used. Heating the pellet at 1800 K for 2 h gave a compaction of 99% (hereafter, this sample is labeled as 99%- $\text{Ge}_{0.6}$). Electrodes were made by coating opposite pellet faces with METALOR 6082 platinum paste and gradually heating to 1073 K at a rate of 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ for 15 min, and then at 1323 K for 1 h in air to decompose the paste and ensure a good adhesion. Successive treatments were made to achieve an electrical resistance of both pellets faces lower than 1 Ω .

Impedance data in air were collected using a Hewlett-Packard 4284A impedance analyzer over the frequency range 20 Hz to 1 MHz with an applied voltage of 100 mV over the temperature range 573–1273 K. Electrical measurements were taken on heating (and cooling) processes every 25 K with an accuracy of ± 1 K. A delay time of 1 h at each temperature was selected to ensure thermal stabilization. Measurements were electronically controlled by the winDETA package of programs.²⁴ High-temperature conductivity measurements as a function of oxygen partial pressure (from air to $\sim 10^{-20}$ atm) were performed in a closed tube furnace cell. The oxygen partial pressure was monitored by using a YSZ oxygen sensor placed next to the pellet in the cell. The process consisted of flushing the system with an Ar-H_2 (5%) gas mixture for 6 h at 1173 K to reach a minimum in oxygen activity inside the chamber; and then oxygen partial pressure was slowly raised back to atmospheric pressure by free diffusion since the system was not airtight. Each isothermal cycle took over 36 h.

The minor electronic conductivity was separated from overall electrical conductivity by the modified electromotive force, emf, method first proposed by Gorelov that takes into account electrode polarization as described in detail elsewhere.^{25,26} This modification of the classical emf technique eliminates possible errors in the determination of ion transference numbers arising from electrode polarization. These errors are not negligible for electrolyte materials which have relatively low electronic conductivity.^{26,27} The ionic transport number t_o was measured under an oxygen partial pressure gradient of about 0.21(air)/1 atm and 0.21/ 10^{-18} atm, using a continuous flux of pure oxygen and 5% H_2 -Ar in the temperature range of 1023–1173 K. A YSZ tube was used to measure the emf under these conditions (E_{th}). The emf in the sample (E_{obs}) was measured with an external variable resistance (R_M), in parallel to the measuring cell, varying from 20 to 10^4 Ω . The experimental data were fitted to Gorelov's

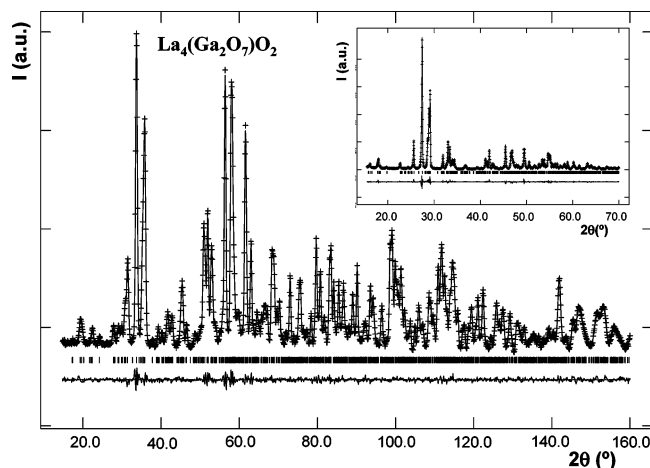


Figure 2. Observed (crosses), calculated (full line), and difference (bottom) RT neutron powder diffraction patterns ($\lambda \sim 1.886$ Å) for $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$. The inset shows a selected region (15.5–70°/2 θ) of the laboratory X-ray powder diffraction Rietveld plot ($\lambda \sim 1.542$ Å) for the same composition.

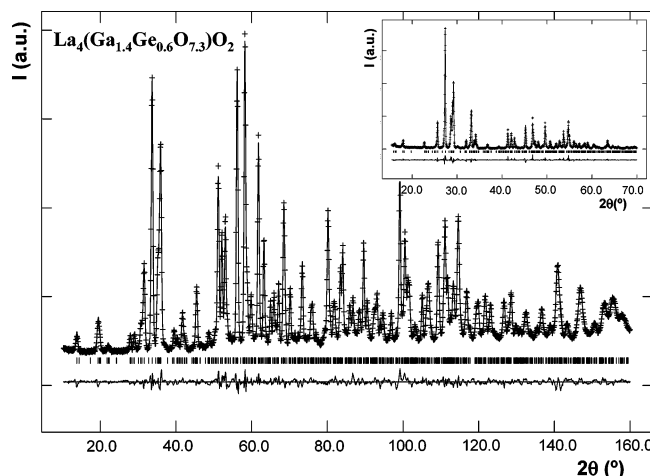


Figure 3. Observed (crosses), calculated (full line), and difference (bottom) RT neutron powder diffraction patterns ($\lambda \sim 1.886$ Å) for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$. The inset shows a selected region (15.5–70°/2 θ) of the laboratory X-ray powder diffraction Rietveld plot ($\lambda \sim 1.542$ Å) for the same composition.

equation:^{25,27} $E_{\text{obs}}/E_{\text{th}} - 1 = (R_o + R_\eta)[1/R_e + 1/R_M]$ obtained from the equivalent circuit proposed by Golerov, where R_o , R_η , and R_e are the overall ionic, polarization, and electronic resistance, respectively. The resistance R_o was obtained by impedance spectra measurements. The dependence of $(E_{\text{obs}}/E_{\text{th}} - 1)$ vs $1/R_M$ is a linear plot with slope $(R_o + R_\eta)$ and the interception over $(1/R_M)$ axis is equal to $(-1/R_e)$.

Results and Discussion

Synthesis and Single Phase Existence. The $\text{RE}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ (RE = La, Nd, Sm) and $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0) series have been prepared as crystalline compounds. The dominant phase in our synthetic conditions is invariably the cuspidine-type structure. However, for $x \geq 0.8$, the compounds were not single phase. Thus, only the results from $x \leq 0.6$ materials will be discussed hereafter. $\text{Ge}_{0.6}$ composition needed a final thermal treatment at 1773 K since there were two broad humps in the pattern of the sample prepared at 1673 K. Two very small and broad peaks, centered at 30.1 and 31.2° (2 θ) are still present in the LXRPD pattern for the $\text{Ge}_{0.6}$ sample (see inset of Figure 3). These peaks are also observed in the pattern for $\text{Ge}_{0.8}$

(23) León-Reina, L.; Martín-Sedeño, M. C.; Losilla, E. R.; Cabeza, A.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Marques, F. M. B.; Sheptyakov, D. V.; Aranda, M. A. G. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2099.

(24) Novocontrol GmbH. *WinDETA Owner's Manual*; Hundsangen, Germany, 1995.

(25) Gorelov, V. P., *Elektrokhimiya* **1988**, *24*, 1380.

(26) Marozau, I. P.; Marrero-López, D.; Azula, A. L.; Kharton, V. V.; Tsipis, E. V.; Nuñez, P.; Frade, J. R. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3517.

(27) Kharton, V. V.; Viskup, A. P.; Figueiredo, F. M.; Naumovich, E. N.; Yaremchenko, A. A.; Marques, F. M. B. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2879.

Table 1. Unit Cell Parameters for RE₄(Ga₂O₇)O₂ (RE = La, Nd, Sm) and La₄(Ga_{2-x}Ge_xO_{7+x/2})O₂ (x = 0.2, 0.4, 0.6) Series from LXRPD Rietveld Refinements

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å ³)
Sm ₄ (Ga ₂ O ₇)O ₂	7.6655(1)	10.8614(2)	11.4152(2)	108.795(1)	899.73(3)
Nd ₄ (Ga ₂ O ₇)O ₂	7.7710(1)	10.9787(2)	11.4838(2)	109.047(1)	926.11(4)
La ₄ (Ga ₂ O ₇)O ₂	7.9768(1)	11.2036(2)	11.6257(2)	109.460(1)	979.62(4)
La ₄ (Ga _{1.8} Ge _{0.2} O _{7.1})O ₂	7.9847(2)	11.1692(3)	11.6438(3)	109.763(2)	977.26(5)
La ₄ (Ga _{1.6} Ge _{0.4} O _{7.2})O ₂	8.0027(2)	11.1573(3)	11.6709(7)	110.046(9)	978.95(4)
La ₄ (Ga _{1.4} Ge _{0.6} O _{7.3})O ₂	8.0081(2)	11.1594(3)	11.6435(6)	110.124(7)	977.01(6)

with higher intensities. This impurity could not be identified in the Powder Diffraction File.

The unit cell values from the Rietveld refinements of the LXRPD patterns of both series are given in Table 1. Sm₄, Nd₄, and La₄ cell parameters increase following this sequence in agreement with the variation of the ionic radii of the rare earth cations.²⁸ Table 1 also shows the very small cell variation (lower than 0.3% in volume) along the Ge_x series. This variation is small and complex likely due to the interplay of three factors. First, the replacement of larger Ga³⁺ by smaller Ge⁴⁺ should slightly contract the structure. Second, there is a concomitant introduction of extra oxygen in an empty position, to balance the charges, which should expand the structure along the *b* and *c*-axes. Third, there is a subtle distribution of oxygens in two available sites, see below, that may change along the series which should lead to slightly different unit cell parameters. As a consequence of these three effects, the unit cell parameters change little, see Table 1.

The local aliovalent substitution of Ga³⁺ by Ge⁴⁺ cannot be directly demonstrated by diffraction methods. The occupation factors of these cations cannot be refined from LXRPD data as they are isoelectronic, and furthermore, NPD also does not help since the neutron scattering lengths are quite similar (7.29 and 8.18 pm, respectively). Hence, the metal stoichiometries have been studied by microanalysis. Metal compositions, determined as described in the Experimental Section, were La_{4.0}Ga_{1.75(8)}Ge_{0.21(2)}O_y, La_{4.0}Ga_{1.58(4)}Ge_{0.39(4)}O_y, and La_{4.0}Ga_{1.40(6)}Ge_{0.58(4)}O_y for *x* = 0.20, 0.40, and 0.60 compounds, respectively. Hence, the Ga/Ge aliovalent atomic substitution has been established. Furthermore, this microanalysis study rules out any contamination from the elements of the ball mill used in the syntheses.

Crystal Structures. RT joint refinement of NPD and LXRPD data for La₄(Ga₂O₇)O₂ was carried out in space group *P2₁/c* by using the Eu₄(Al₂O₇)O₂ structure as starting model.¹⁷ The neutron wavelength was refined in the simultaneous analysis and converged to 1.8857(1) Å. This wavelength was used in all subsequent Rietveld analyses. The final fit was very good and the Rietveld disagreement factors and the refined atomic parameters are given in Table 2. The bond distances are given in Table 3 and selected bond angles are given in Table 4. The Rietveld fits of the neutron and X-ray data are displayed in Figure 2.

The crystal structure of La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3})O₂ at RT has also been obtained from a joint refinement of the NPD and LXRPD data using the structure of La₄(Ga₂O₇)O₂ as starting model and by randomly replacing Ga by Ge. After the convergence of the overall parameters, the extra oxygen, O(10), was located from the

most intense peak in the difference of Fourier map of the neutron pattern. The inclusion of that oxygen dropped the R-factors and the refinement converged smoothly. Finally, the occupation factors of O(5) and O(10), which join the trigonal bipyramid chains (see Figure 4), were freely refined giving 0.69(2) and 0.59(2), respectively. So, the freely refined oxygen stoichiometry was La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.28(3)})O₂, in excellent agreement with the nominal stoichiometry La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.30})O₂. It should be noted that the monoclinic oxy-cuspidine structure, La₄(M₂O₇)O₂, is rather complex with sixteen atoms in the asymmetric part of the unit cell, all in general positions. Hence, there are 48 variable positional atomic parameters and 16 isotropic temperature factors. We have refined only 15 temperature factors because we have constrained the O(5) and O(10) temperature factors to be the same in order to avoid correlations in the refinements. Thus, we have refined 65 atomic parameters for La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3})O₂. The final Rietveld disagreement factors and the refined atomic parameters are given in Table 2. Bond distances are given in Table 3 and selected bond angles are given in Table 4. The Rietveld fits of the neutron and X-ray data are displayed in Figure 3.

The most important structural change in the La₄(Ga_{2-x}Ge_xO_{7+x/2})O₂ series is the insertion of extra oxide anions at the vacant site, O(10). The ordering of the oxygens and vacancies in La₄(Ga₂O₇)O₂ results in two different Ga(1) and Ga(2) distances: 3.50 and 4.49 Å along the *a*-direction. The short Ga(1)⋯Ga(2) distance is present in the digallate groups which are formed by sharing O(5). The long Ga(1)⋯Ga(2) distance takes place between digallate groups, see top part of Figure 4. The insertion of O(10) and the emptying of O(5) lead to equalize these distances: 4.18 and 3.84 Å in La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3})O₂. The isolate tetrahedral digallate groups are converted to infinite bipyramid chains along the *a*-axis, with some interruptions due to the partial occupancy of both oxygens. It should be noted that the new oxygen distribution in La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3})O₂ enforces a tilting of both M(1) and M(2) polyhedra to accommodate the extra oxygen, see bottom part of Figure 4.

It must be noted that the insertion of extra oxygen into the vacant sites makes these type of materials pseudo-orthorhombic as previously pointed out.¹¹ We have checked if La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.30})O₂ can be adequately described in an orthorhombic structure similar to those of RE₄(Ti₂O₈)O₂ (RE = La, Nd). The joint refinement of the NPD and LXRPD patterns of La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.30})O₂ in the *Pnma* space group [*a* = 11.1625(2) Å, *b* = 10.9356(2) Å, and *c* = 4.0057(1) Å] converged to R_{wp}^N = 4.33%, R_F^N = 3.49%, R_{wp}^X = 11.01%, and R_F^X = 3.55%. These R-factors are much higher than those given in Table 2 (mainly for the neutron pattern, e.g., R_F^N = 1.95%) which indicates that although the metric is

(28) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.

Table 2. Selected Refined Structural Parameters for $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ ($x = 0$) and $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ ($x = 0.6$) in Space Group $P2_1/c^a$

	RT ^b ($x = 0$)	RT ^b ($x = 0.6$)	773 K ^c ($x = 0.6$)	1173 K ^c ($x = 0.6$)		RT ^b ($x = 0$)	RT ^b ($x = 0.6$)	773 K ^c ($x = 0.6$)	1173 K ^c ($x = 0.6$)
a (Å)	7.9791(1)	8.0097(1)	8.0642(2)	8.1062(2)	O(3)				
b (Å)	11.2054(2)	11.1601(2)	11.1578(3)	11.1747(3)	x	0.2222(7)	0.2147(9)	0.215(3)	0.206(3)
c (Å)	11.6276(2)	11.6426(4)	11.6910(5)	11.7147(6)	y	0.0356(6)	0.0423(9)	0.041(1)	0.041(1)
β (deg)	109.468(1)	110.107(4)	110.175(5)	110.261(7)	z	0.1750(5)	0.1862(9)	0.185(1)	0.182(1)
V (Å ³)	980.18(3)	977.29(5)	987.40(4)	995.51(5)	U_{iso} (Å ²)	0.008(1)	0.021(3)	0.009(4)	0.018(4)
$R_{\text{wp}}^X/R_{\text{wp}}^N$ (%)	8.44/1.55	10.85/3.16	-/2.28	-/2.20	O(4)				
$R_{\text{p}}^X/R_{\text{p}}^N$ (%)	6.50/1.20	8.07/2.48	-/1.78	-/1.71	x	0.0763(6)	0.0858(9)	0.097(3)	0.099(4)
$R_{\text{F}}^X/R_{\text{F}}^N$ (%)	2.09/0.79	3.34/1.95	-/1.89	-/2.99	y	0.2329(5)	0.2298(9)	0.235(2)	0.240(2)
La(1)					z	0.9786(5)	0.9719(9)	0.966(2)	0.967(2)
x	0.5235(4)	0.5295(9)	0.527(2)	0.513(3)	U_{iso} (Å ²)	0.010(1)	0.022(3)	0.021(5)	0.042(6)
y	0.0992(2)	0.0831(5)	0.091(1)	0.092(1)	O(5)				
z	0.7885(2)	0.8061(5)	0.796(1)	0.791(1)	x	0.4332(8)	0.4334(9)	0.440(4)	0.435(5)
U_{iso} (Å ²)	0.002(1)	0.006(1)	0.020(4)	0.030(5)	y	0.2476(4)	0.2451(9)	0.222(2)	0.213(2)
La(2)					z	0.1171(5)	0.1142(9)	0.123(2)	0.126(2)
x	0.0260(4)	0.0293(9)	0.032(2)	0.027(2)	U_{iso} (Å ²)	0.006(1)	0.013(2)	0.034(3)	0.055(5)
y	0.0851(2)	0.0937(5)	0.087(1)	0.082(1)	occ. factor	1.00	0.69(2)	0.75(4)	0.81(5)
z	0.8088(2)	0.7925(5)	0.803(1)	0.807(1)	O(6)				
U_{iso} (Å ²)	0.004(1)	0.009(1)	0.011(3)	0.013(3)	x	0.6352(7)	0.6349(9)	0.613(4)	0.595(4)
La(3)					y	0.2295(5)	0.2339(9)	0.230(3)	0.227(2)
x	0.3338(4)	0.3366(9)	0.346(2)	0.336(2)	z	0.9624(4)	0.9706(9)	0.977(2)	0.976(2)
y	0.1247(3)	0.1254(8)	0.128(1)	0.126(1)	U_{iso} (Å ²)	0.009(1)	0.002(3)	0.040(6)	0.045(7)
z	0.4277(3)	0.4273(5)	0.423(1)	0.428(1)	O(7)				
U_{iso} (Å ²)	0.002(1)	0.003(2)	0.006(3)	0.017(3)	x	0.7041(7)	0.7072(9)	0.712(3)	0.699(4)
La(4)					y	0.0357(6)	0.0398(9)	0.037(2)	0.035(2)
x	0.8372(4)	0.8376(9)	0.841(2)	0.827(2)	z	0.1749(5)	0.1678(7)	0.157(1)	0.156(2)
y	0.1233(3)	0.1253(8)	0.125(1)	0.124(1)	U_{iso} (Å ²)	0.008(1)	0.008(3)	0.044(6)	0.058(7)
z	0.4152(3)	0.4219(5)	0.426(1)	0.422(1)	O(8)				
U_{iso} (Å ²)	0.003(1)	0.004(2)	0.007(3)	0.012(4)	x	0.0720(9)	0.0736(9)	0.087(3)	0.079(3)
M(1) ^d					y	-0.0004(5)	0.0027(9)	0.001(2)	0.000(2)
x	0.2211(5)	0.1525(9)	0.158(2)	0.193(3)	z	0.3933(6)	0.4019(9)	0.401(2)	0.396(2)
y	0.1912(3)	0.1936(7)	0.190(1)	0.189(2)	U_{iso} (Å ²)	0.004(1)	0.002(2)	0.021(5)	0.038(7)
z	0.1298(3)	0.1236(8)	0.124(1)	0.126(1)	O(9)				
U_{iso} (Å ²)	0.002(1)	0.006(2)	0.016(4)	0.025(4)	x	0.5710(8)	0.5738(9)	0.572(2)	0.563(3)
M(2) ^d					y	0.0086(5)	0.0051(8)	0.005(1)	0.004(2)
x	0.6532(5)	0.6789(9)	0.678(2)	0.716(2)	z	0.3978(6)	0.3909(9)	0.395(1)	0.396(2)
y	0.1887(3)	0.1946(7)	0.193(1)	0.191(2)	U_{iso} (Å ²)	0.004(1)	0.002(3)	-0.002(2)	0.009(4)
z	0.1179(3)	0.1295(7)	0.124(1)	0.121(1)	O(10)				
U_{iso} (Å ²)	0.002(1)	0.009(2)	0.020(4)	0.032(5)	x		0.0635(9)	0.072(7)	0.077(8)
O(1)					y		0.7403(9)	0.747(3)	0.749(4)
x	0.7835(6)	0.7602(9)	0.795(2)	0.772(3)	z		0.3700(9)	0.386(3)	0.391(4)
y	0.2193(5)	0.2155(9)	0.223(2)	0.217(2)	U_{iso} (Å ²)		0.013	0.034	0.055
z	0.7480(4)	0.7611(9)	0.760(2)	0.758(2)	Occ. factor		0.59(2)	0.55	0.49
U_{iso} (Å ²)	0.003(1)	0.013(3)	0.030(6)	0.032(6)					
O(2)									
x	0.2361(6)	0.2658(9)	0.237(2)	0.226(3)					
y	0.2202(4)	0.2140(9)	0.210(2)	0.216(3)					
z	0.7678(4)	0.7588(9)	0.759(1)	0.758(2)					
U_{iso} (Å ²)	0.005(1)	0.025(3)	0.016(4)	0.050(8)					

^a All atoms are located at the general position: 4e, Wyckoff notation. ^b Joint LXRPD and NPD refinement. ^c NDP refinement. ^d M = Ga for $x = 0$; and M = Ga/Ge, with the Ge randomly distributed in these sites, for $x = 0.6$.

almost orthorhombic the symmetry of the structure remains monoclinic for this oxygen content. The details for this structural description are 8 atoms in the asymmetric part of the unit cell all in special positions, so, there are 16 variable positional parameters, 8 temperature factors, and 1 variable occupation factor. Furthermore, we have also analyzed the $\text{Ge}_{0.6}$ patterns in the monoclinic $P2_1/n11$ space group which is a subgroup of $Pnma$. This refinement converged to $a = 11.1607(4)$ Å, $b = 10.9341(3)$ Å, $c = 4.0051(1)$ Å, $\alpha = 89.997(4)^\circ$, $R_{\text{wp}}^N = 3.72\%$, $R_{\text{F}}^N = 2.62\%$, $R_{\text{wp}}^X = 10.90\%$, and $R_{\text{F}}^X = 3.29\%$. The details for this structural description are 8 atoms in the asymmetric part of the unit cell all in general positions, so, there are 24 variable positional parameters, 8 temperature factors, and 1 variable occupation factor. The R-factors are higher than those given in Table 2 for the structure described in the $P2_1/c$ with the doubled cell along the short axis. In

summary, this analysis showed that the structure of $\text{Ge}_{0.6}$ sample is monoclinic (pseudo-orthorhombic) with two sites for the oxygens between the gallate groups.

The high temperature (773 and 1173 K) NPD patterns contains slightly less information as the steel holder peaks were present. For these two refinements, the occupation factors of O(5) and O(10) were refined but constrained to maintain the overall oxygen stoichiometry, $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$. The atomic parameters are given in Table 2, and the bond distances slightly increase on heating due to the thermal expansion, see Table 3, as expected. The refined occupation factors of the oxygen in the bipyramid chains, O(5)/O(10), were RT 0.69(2)/0.59(2); 773 K 0.76(4)/0.54; 1173 K 0.81(5)/0.49. Hence, the occupation factors do not significantly change on heating as they are equivalent within two times the standard deviations of the values. On the basis of these three reported unit cell volumes for

Table 3. Selected Bond Distances (Å) for La₄(Ga₂O₇)O₂ (x = 0) and La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3})O₂ (x = 0.6) at RT, 773 K, and 1173 K^a

	RT ^b (x = 0)	RT ^b (x = 0.6)	773 K ^c (x = 0.6)	1173 K ^c (x = 0.6)
La(1)–O(1)	2.643(6)	2.557(18)	2.77(3)	2.67(3)
La(1)–O(2)	2.606(6)	2.470(16)	2.59(2)	2.62(3)
La(1)–O(3)	2.449(7)	2.457(18)	2.49(2)	2.65(3)
La(1)–O(5)	2.546(5)	2.842(15)	2.82(2)	2.84(3)
La(1)–O(6)	2.411(5)	2.470(11)	2.52(2)	2.52(2)
La(1)–O(7)	2.506(6)	2.442(16)	2.60(3)	2.46(4)
La(1)–O(9)	2.373(6)	2.368(12)	2.36(2)	2.33(2)
⟨La(1)–O⟩	2.505	2.515	2.59	2.58
La(2)–O(1)	2.365(6)	2.467(15)	2.36(2)	2.46(3)
La(2)–O(2)	2.421(6)	2.460(18)	2.33(2)	2.41(3)
La(2)–O(3)	2.457(7)	2.553(17)	2.50(2)	2.37(2)
La(2)–O(4)	2.504(6)	2.495(14)	2.44(2)	2.49(2)
La(2)–O(7)	2.497(7)	2.494(14)	2.39(3)	2.48(3)
La(2)–O(8)	2.410(7)	2.383(11)	2.44(2)	2.42(2)
La(2)–O(10)		2.568(18)	2.77(3)	2.88(4)
⟨La(2)–O⟩	2.442	2.489	2.46	2.50
La(3)–O(2)	2.473(6)	2.573(18)	2.57(2)	2.58(3)
La(3)–O(3)	2.946(6)	2.794(12)	2.79(2)	2.86(2)
La(3)–O(4)	2.816(6)	2.763(15)	2.71(2)	2.60(3)
La(3)–O(5)	2.523(6)	2.504(14)	2.76(3)	2.82(3)
La(3)–O(6)	2.823(5)	2.757(12)	2.57(3)	2.57(3)
La(3)–O(8)	2.436(7)	2.443(13)	2.46(3)	2.43(3)
La(3)–O(9)	2.416(6)	2.478(14)	2.39(2)	2.42(3)
La(3)–O(9)	2.430(7)	2.464(11)	2.49(2)	2.42(3)
⟨La(3)–O⟩	2.608	2.597	2.59	2.59
La(4)–O(1)	2.553(6)	2.500(17)	2.51(3)	2.54(3)
La(4)–O(4)	2.417(6)	2.472(15)	2.50(3)	2.58(3)
La(4)–O(6)	2.492(7)	2.461(13)	2.67(3)	2.74(3)
La(4)–O(7)	2.814(6)	2.938(10)	3.11(2)	3.09(2)
La(4)–O(8)	2.412(7)	2.409(14)	2.51(3)	2.57(3)
La(4)–O(8)	2.511(7)	2.398(11)	2.36(2)	2.43(3)
La(4)–O(9)	2.432(7)	2.423(12)	2.46(2)	2.45(2)
La(4)–O(10)		2.725(15)	2.51(4)	2.50(4)
⟨La(4)–O⟩	2.519	2.541	2.58	2.61
M(1)–O(2)	1.857(5)	1.839(17)	1.86(2)	1.82(3)
M(1)–O(3)	1.821(6)	1.839(13)	1.80(2)	1.77(2)
M(1)–O(4)	1.814(5)	1.709(16)	1.81(2)	1.83(2)
M(1)–O(5)	1.857(7)	2.360(20)	2.30(3)	1.98(4)
M(1)–O(10)		1.833(23)	1.94(5)	2.23(7)
M(2)–O(1)	1.839(5)	1.758(16)	1.80(2)	1.82(3)
M(2)–O(5)	1.872(6)	1.994(20)	1.94(3)	2.30(4)
M(2)–O(6)	1.824(6)	1.814(14)	1.67(3)	1.69(3)
M(2)–O(7)	1.835(7)	1.779(11)	1.79(2)	1.81(3)
M(2)–O(10)		2.123(26)	2.14(5)	1.85(7)

^a M = Ga for x = 0; and M = Ga/Ge for x = 0.6. ^b Joint LXRPD and NPD refinement. ^c NDP refinement.

La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3})O₂, the linear thermal expansion coefficient α_1 , related to the volume thermal expansion coefficient α_v as $\alpha_1 = \alpha_v/3$, was $7.1(1) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. This value is in good agreement with the average thermal expansion coefficient determined in the dilatometric study, $\alpha_1' = 5.7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Electrical Characterization. Impedance data in the form of a complex plane plot are shown for Ge_{0.6} composition at two temperatures in Figure 5. Two data sets at low temperature, 673 K, are shown for pellets with different compactions (99% and 80%). The large arc for 80% Ge_{0.6} compared to that of 99% Ge_{0.6} pellet indicates that at least two different contributions due to grain interior (bulk) and internal interfaces (grain boundary and pores) are present. With increasing temperatures, e.g. 998 K, lower frequency effects are seen, in the form of a well-developed spike, with an associated capacitance of ca. 0.12 μF at 20 Hz for 99% Ge_{0.6}. From these data, it may be concluded that the samples show ionic conductivity. It should be noted that the dilatometric study for Ge_{0.6} sample (not shown) did

Table 4. Selected Angles (deg) for La₄(Ga₂O₇)O₂ (x = 0) and La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3})O₂ (x = 0.6) at RT, 773 K, and 1173 K^a

	RT ^b (x = 0)	RT ^b (x = 0.6)	773 K ^c (x = 0.6)	1173 K ^c (x = 0.6)
O(2)–M(1)–O(3)	105.7(3)	100.9(7)	105(1)	105(1)
O(2)–M(1)–O(4)	122.4(3)	129.7(9)	126(1)	125(2)
O(2)–M(1)–O(5)	95.1(3)	72.9(5)	82(1)	94(1)
O(2)–M(1)–O(10)		90.0(8)	84(1)	75(1)
O(3)–M(1)–O(4)	117.8(3)	124.9(7)	127(1)	128(1)
O(3)–M(1)–O(5)	115.6(3)	96.3(7)	92(1)	101(1)
O(3)–M(1)–O(10)		112.1(8)	116(1)	104(1)
O(4)–M(1)–O(5)	98.0(3)	81.9(6)	83(1)	91(1)
O(4)–M(1)–O(10)		90.6(7)	86(1)	77(1)
O(5)–M(1)–O(10)		149.4(6)	151(1)	155(1)
O(1)–M(2)–O(5)	94.5(3)	88.6(7)	98(1)	83(1)
O(1)–M(2)–O(6)	120.7(3)	129.4(8)	131(1)	129(2)
O(1)–M(2)–O(7)	103.3(3)	111.0(7)	109(1)	111(1)
O(1)–M(2)–O(10)		78.0(6)	72(1)	85(1)
O(5)–M(2)–O(6)	98.2(3)	90.0(5)	89(1)	76(1)
O(5)–M(2)–O(7)	115.2(3)	109.4(8)	104(1)	87(1)
O(5)–M(2)–O(10)		149.3(5)	154(1)	153(2)
O(6)–M(2)–O(7)	121.8(3)	117.0(6)	116(1)	113(1)
O(6)–M(2)–O(10)		78.1(6)	81(2)	94(2)
O(7)–M(2)–O(10)		101.2(8)	102(1)	120(2)
M(1)–O(5)–M(2)	139.2(2)	148.6(7)	161(1)	166(1)
M(1)–O(10)–M(2)		149.5(9)	144(2)	141(2)

^a M = Ga for x = 0; and M = Ga/Ge for x = 0.6. ^b Joint LXRPD and NPD refinement. ^c NDP refinement.

not display a slope change prior to the sintering. This suggests that liquid-phase sintering did not play an important role.

To investigate the electrical microstructure of the pellets, experimental data were replotted as the imaginary part of complex modulus, M'' , against frequency, at different temperatures on a double-logarithmic scale in Figure 6 for 99% Ge_{0.6}. Maxima can be observed showing power law behavior at both sides of the peak, and, although they are somewhat broader than an ideal Debye peak, it may be concluded that there is not evidence of stray capacitances associated with the experimental measuring arrangement. At this point, it is interesting to analyze Z''/M'' vs log f plots for the same impedance data (see inset in Figure 6) since it allows determination of whether the overall pellet resistances represented the bulk resistance of the grains or were influenced by grain boundary effects. The maxima of both curves are close (~ 1 order of magnitude in frequency) which indicates that the impedance peak is associated with the same RC element responsible for the modulus peak; however, the associated capacitances (5.0 pF for M'' and 6.9 pF for Z'') are somewhat larger than those expected for a homogeneous bulk value (~ 2 pF is expected assuming a typical high-frequency permittivity ϵ' of 10–20). Furthermore, the M'' peak shows a shoulder at high frequencies that corresponds to a more conductive element. This relaxation is not well defined at lower temperatures because the data dispersion likely due to the very low conductivities. To further examine this point, we have plotted the real part of the complex capacitance as a function of frequency (not shown). At low frequencies, the blocking electrode effect can be observed, and at higher frequencies, the curves show a clear relaxation from ~ 6 pF toward lower values in the pF range as frequency increases. The relaxation, ~ 6 pF, is attributed to a very thick grain boundary or constriction resistance at the region of grain–grain contacts. This component dominates the Z'' spectrum

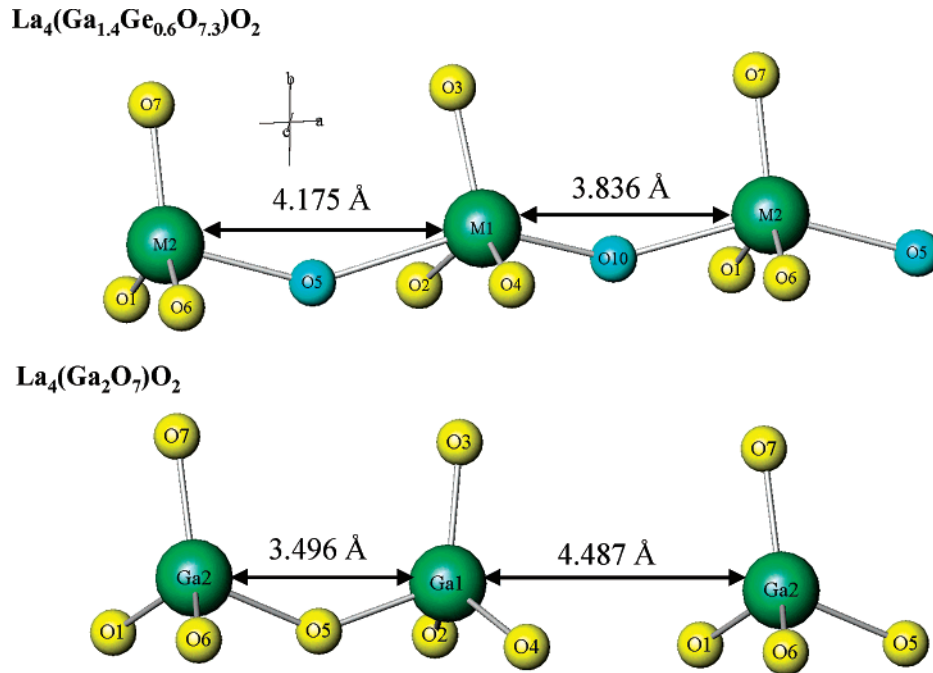


Figure 4. Ball and stick view of (bottom) tetrahedral condensed digallate groups for $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ showing the vacant oxide site; (top) distorted trigonal-bipyramidal gallate chains for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ highlighting the O(5) and O(10) partial occupied sites.

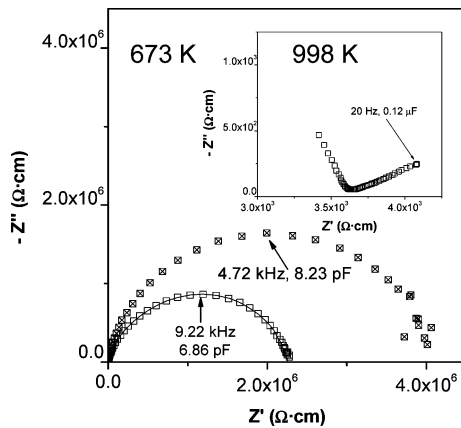


Figure 5. Complex impedance plane plots for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ [two compactions: 80% (crossed open square) and 99% (□)] at 673 K and at 998 K in the inset (99% $\text{Ge}_{0.6}$). The full line is the fitting using the equivalent circuit described in the text. Frequencies and capacitances are highlighted for selected points.

and represents the major part of the total resistance of the samples.

Overall pellet conductivities (σ_0) are obtained from the intercept of the spikes and/or the arcs (low-frequency ends) on the Z' axis, and are given in Figure 7 in the traditional Arrhenius representation. These plots of overall conductivities fall on a set of smooth lines without discontinuities. The calculated activation energies range between 1.0 and 1.3 eV for La_4 and $\text{Ge}_{0.4}$, respectively. The small spreading of these value suggests that the oxide conductivity mechanism does not change along the series. Similar activation energies, 1.2–1.3 eV have been reported for $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ and $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ series.¹¹

Overall conductivities for the RE₄ series at 900 K were $3.0 \cdot 10^{-7}$, $3.2 \cdot 10^{-7}$, and $7.6 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ for Sm_4 , Nd_4 and La_4 , respectively. As a first approximation, σ_0 increases

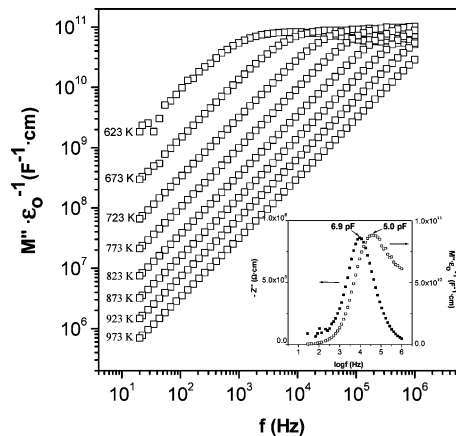


Figure 6. Imaginary part of the complex modulus vs frequency at several selected temperatures for 99% $\text{Ge}_{0.6}$. The inset shows the spectroscopic plots of $-Z''$ and M'' vs $\log f$ at 673 K for the same sample.

with the increasing of the unit cell volumes, see Table 1. Overall conductivities for the Ge_x series are also displayed in Figure 7 showing a maximum for 99% $\text{Ge}_{0.6}$ (open squares). The data for 80% $\text{Ge}_{0.6}$ (crossed open squares) are also given for the sake of comparison with the remaining members of the series which have similar compactions. As it can be seen in Figure 7, the conductivity differences of 80% $\text{Ge}_{0.6}$ and 99% $\text{Ge}_{0.6}$ samples are very small at high temperature, while they are more important at low temperature. This is the expected behavior because, in general, the grain boundary contribution is small at high temperatures, but becomes important at intermediate and low temperatures.

Conductivity values are comparable inside each series since they present similar electrical microstructures. From the Arrhenius plots, overall conductivities at 900 K were $7.6 \cdot 10^{-7}$, $9.0 \cdot 10^{-6}$, $2.0 \cdot 10^{-5}$, $4.9 \cdot 10^{-5}$, and $6.6 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, for La_4 ($\equiv \text{Ge}_{0.0}$), $\text{Ge}_{0.2}$, $\text{Ge}_{0.4}$, 80% $\text{Ge}_{0.6}$, and 99% $\text{Ge}_{0.6}$, respectively. Thus, the germanium doping yields

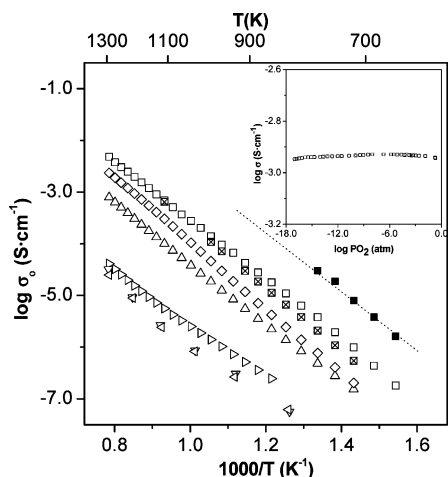


Figure 7. Arrhenius plots of $\log(\sigma_0)$ for $\text{Sm}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ (triangle open left), $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ (∇), $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ (triangle open right), $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{7.1})\text{O}_2$ (Δ), $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2})\text{O}_2$ (\diamond), and $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ [two compactions: 80% (crossed open square) and 99% (\square)]; and of $\log(\sigma_{\text{bulk}})$ for 99%- $\text{Ge}_{0.6}$ (\blacksquare), the dotted line is a guide to the eyes. The inset shows overall conductivity at 1173 K as a function of oxygen partial pressure (atm) for 99% $\text{Ge}_{0.6}$.

a very significant enhancement in the conductivity (2 orders of magnitude) of this oxy-cuspidine series.

To separate the bulk and grain boundary conductivities for 99% $\text{Ge}_{0.6}$, complex impedance spectra were analyzed by nonlinear least-squares fittings of equivalent circuits using the program Zview.²⁹ The electrical behavior has been modeled using an equivalent circuit formed with the series association of two parallel circuits (R_bQ_b)($R_{gb}Q_{gb}$) corresponding to the bulk and grain boundary responses, where R is the resistance in parallel with the pseudocapacitance, Q . These parameters have been determined in the 600–800 K temperature range where the bulk response is detectable (in the available frequency range where the high frequency shoulder of the M'' is well defined). The calculated spectrum for 99% $\text{Ge}_{0.6}$ at 673 K is shown (solid line) in Figure 5 as an example of the goodness of the fits. These calculations gave the bulk conductivities which are also plotted against the inverse of temperature in Figure 7 (solid squares). Calculated powdered-averaged bulk conductivity at 750 K was $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Taking into account that the measured overall conductivity at the same temperature was $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, the bulk conductivity is approximately 1 order of magnitude higher than the overall conductivity. Further studies of grain-boundary behavior are in progress in order to optimize the pellets' preparation and so to have the highest conductivities.

The overall conductivity for a mixed ionic–electronic conductor is expected to increase as the oxygen partial pressure decreases as a consequence of the formation of n-type electronic carriers while the p-type conductivity decreases. On the other hand, the overall conductivity is independent of the oxygen partial pressure when the ionic conductivity is dominant. The conductivity data for 99% $\text{Ge}_{0.6}$ at 1173 K as a function of oxygen partial pressure are shown in the inset of Figure 7. The

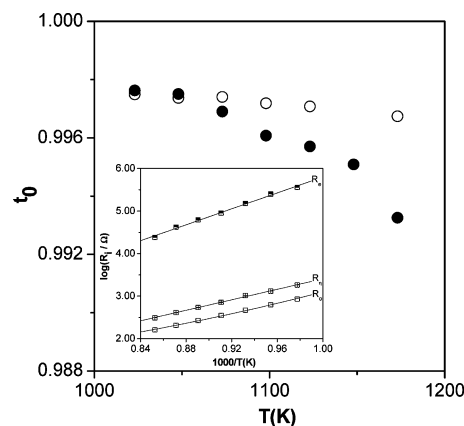


Figure 8. Dependence of the ion transference number, t_0 , under oxidizing [O_2 /air gradient (\bullet)] and reducing [$5\% \text{H}_2$ –Ar/air gradient (\circ)] conditions. The inset shows the thermal dependence of overall ionic resistance (R_0), polarization resistance (R_p), and electronic resistance (R_e).

conductivity is almost constant, which indicates pure oxide-ion conduction with very small, if any, electronic contribution within this oxygen partial pressure range.

The dependence of ion transference number (t_0) under oxidizing (O_2 /air gradient) and reducing ($5\% \text{H}_2$ –Ar/air gradient) conditions as a function of temperature are plotted in Figure 8. As it can be seen, the variations of t_0 in both conditions are very small, i.e., ~ 0.004 between 1023 and 1173 K in reducing conditions. Values of t_0 seem to decrease as the temperature increases, suggesting a very small n-type contribution.

An example of the thermal dependence of R_0 , R_p , and R_e is given in the inset of Figure 8 in reducing conditions. The polarization resistance is almost three orders of magnitude lower than electronic resistance in all the studied temperature range. This indicates that the electrode polarization has no significant effect in these materials and the transport numbers could be determined by the classical emf method with negligible experimental errors. All these results confirm that cuspidine materials possess very small electronic conductivity under both oxidizing and reducing conditions.

Conclusions

Neutron powder diffraction has allowed location of the extra-oxygen due to the aliovalent $\text{Ga}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$ ionic substitution. The presence of this oxygen transforms the isolated digallate pyrogro groups to infinite distorted trigonal bipyramid chains with some interruptions due to the partial occupancy of oxygens. The enhancement in the overall oxide conductivity along the oxy-cuspidine $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2})\text{O}_2$ series is 2 orders of magnitude. $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3})\text{O}_2$ displays the highest overall oxide conductivity, $6.6 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 900 K, with negligible electronic contribution (the measured ion transfer number was 0.997). The bulk oxide conductivity is 1 order of magnitude larger than the overall one.

Acknowledgment. Financial support from the MAT2003-7483-C2-1 research grant is acknowledged. This work was partially performed at the spallation

(29) Johnson, D. ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.16; Scribner Associates, Inc.: Southern Pines, NC, 2002.

neutron source SING, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland. We thank Dr. M. A. Rodríguez (from ICV, CSIC, Spain) for his help in the sintering of the samples and Dr. D. Sheptyakov for his help in the neutron data collection.

Supporting Information Available: Crystallographic information files for the studied compounds (cif). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

CM0487472

Structural and Electrical Investigation of Oxide Ion and Proton Conducting Titanium Cuspidines

M. C. Martín-Sedeño,[†] D. Marrero-López,[‡] E. R. Losilla,[†] L. León-Reina,[†] S. Bruque,[†] P. Núñez,[‡] and M. A. G. Aranda^{*,†}

Departamento de Química Inorgánica, Universidad Málaga, 29071 Málaga, Spain, and Departamento de Química Inorgánica, Universidad La Laguna, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain

Received May 26, 2005. Revised Manuscript Received September 21, 2005

The $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0-2$) cuspidine series has been prepared as single phases in the full compositional range. The evolution of the cell parameters is smooth along the series although the symmetry changes from monoclinic $P2_1/c$ for $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ to orthorhombic $Pnam$ for $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$. The crystal structure of $\text{La}_4(\text{Ga}_1\text{Ti}_1\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ has been determined from a refinement of neutron and laboratory X-ray powder diffraction data at room and high temperatures. This compound crystallizes in the $P2_1/c$ space group, $Z = 4$, with $a = 7.9629(2)$ Å, $b = 11.1000(2)$ Å, $c = 11.8294(4)$ Å, $\beta = 109.689(4)^\circ$, and $V = 984.44(4)$ Å³. The neutron Rietveld disagreement factors at room temperature were $R_{\text{WP}} = 3.10\%$ and $R_{\text{F}} = 3.36\%$. The $\text{Ga}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ aliovalent substitution is accompanied by extra oxygen needed for the charge compensation. This oxygen transforms the isolated ditetrahedral groups in $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ into infinite trigonal bipyramid chains with interruptions due to the oxygen vacancies in $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ and into infinite trigonal bipyramid chains in $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$. The electrochemical characterization under different atmospheres (static air, dry Ar, wet Ar, dry 5% H_2 -Ar, and wet 5% H_2 -Ar) indicates that there is a significant proton contribution to the overall conductivity below ~ 950 K for samples with intermediate compositions. Above that temperature, the conductivities are predominantly due to ion oxide. The ion oxide transport numbers range between 0.99 and 0.93, depending upon the temperature and oxygen partial pressure. Small p- and n-type electronic contributions have been observed by thermal and electrochemical analysis under oxidizing and reducing conditions, respectively.

Introduction

Oxide ion conductors are an important group of materials which have been increasingly studied because of their applications in many devices with high technological interest, such as electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFCs), oxygen sensors, electrochemical oxygen pumps, oxygen-permeable membrane catalysts, and so forth. SOFCs are devices that convert chemical energy directly into electricity and promise important advantages in comparison to the current technologies based on the combustion fossil fuels, because they provide electrical power with low emission of pollutants and high energy conversion efficiency.¹⁻³ The commercial SOFC systems use yttria-stabilized zirconia, YSZ, as the electrolyte, which is a good ionic conductor at high temperature (typically $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 1273 K). However, the high operation temperatures of YSZ (1073–1273 K) limit the choice of stable materials for SOFC components and increase the production costs. Hence, there are extensive efforts to identify new oxide ion conductors, which may display higher conductivities at lower temperatures.

Several types of oxide ion conductors are being deeply investigated for intermediate-temperature solid oxide fuel

cells SOFCs which include principally fluorite-type oxides such as $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ⁴ and doped perovskite-type compounds such as $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$,⁵ showing higher conductivities than YSZ at lower temperatures. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based materials⁶⁻⁸ and oxy-apatites⁹⁻¹² also show high oxide ion conductivity. However, they seem to present some drawbacks such as degradation under reducing conditions, residual electronic conductivity, or high grain boundary resistances that must be studied in depth.

In addition, a new type of ionic conductors based on the cuspidine structure have been recently reported.¹³⁻¹⁵ Cus-

- (4) Torrens, R. S.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A. *Solid State Ionics* **1998**, *111*, 9.
- (5) Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3801.
- (6) Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Lalignat, Y. *Nature* **2000**, *404*, 856.
- (7) Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J. C.; Núñez, P.; Abrantes, J. C. C.; Frade, J. R. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2378.
- (8) Collado, J. A.; Aranda, M. A. G.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Bruque, S. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 80.
- (9) Nakayama, S.; Kageyama, T.; Aono, H.; Sadaoka, Y. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1801.
- (10) Islam, M. S.; Tolchard, J. R.; Slater, P. R. *Chem. Commun.* **2003**, 1486; Tolchard, J. R.; Islam, M. S.; Slater, P. R. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1956.
- (11) León-Reina, L.; Martín-Sedeño, M. C.; Losilla, E. R.; Cabeza, A.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Marques, F. M. B.; Sheptyakov, D. V.; Aranda, M. A. G. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2099.
- (12) León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Aranda, M. A. G. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1142.
- (13) Joubert, O.; Magrez, A.; Chesnaud, A.; Caldes, M. T.; Jayaraman, V.; Piffard, Y.; Brohan, L. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1413.

* To whom the correspondence should be addressed. E-mail: g_aranda@uma.es.

[†] Universidad Málaga.

[‡] Universidad La Laguna.

(1) Ormerod, R. M. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 17.

(2) Boudghene Stambouli, A.; Traversa, E. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2002**, *6*, 433.

(3) Steele, B. C. H.; Heinzel, A. *Nature* **2001**, *414*, 345.

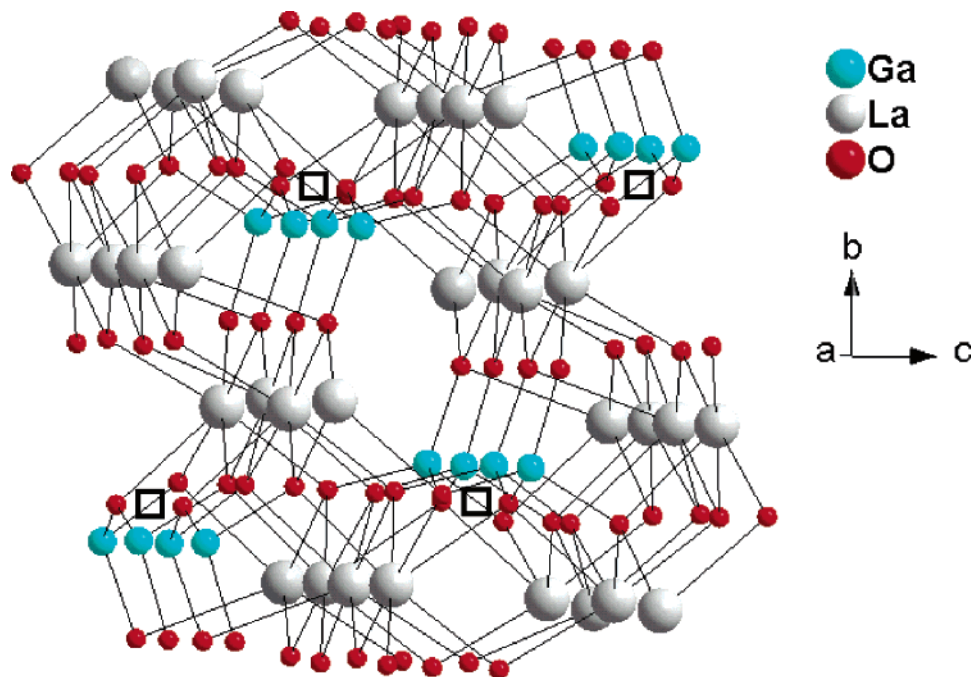


Figure 1. Ball and stick crystal structure of $\text{La}_4(\text{Ga}_{2.0}\text{O}_{7.0}\square_{1.0})\text{O}_2$. The positions of the oxygen vacancies, \square , are highlighted.

pidines form a family of compounds with the general formula $\text{A}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{X}_2$ (A = divalent cation; X = OH, F, O). The archetypal member of this family is $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH},\text{F})_2$ ¹⁶ which crystallizes in the space group $P2_1/c$. The cuspidine structure is well-known, and its framework can be described as built up of chains of edge-sharing AO_7/AO_8 polyhedra running parallel to the a axis with tetrahedral disilicate groups, Si_2O_7 , interconnecting these ribbons through the vertexes. The structural formula of cuspidine is better written as $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7\square_1)(\text{OH},\text{F})_2$ to directly show the vacant position between the disilicate groups. Several oxy-cuspidine materials are known, such as $\text{Eu}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$,¹⁷ $\text{Y}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$,^{18,19} $\text{Pr}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$,²⁰ and $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$.¹⁴ The crystal structure of $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ is shown in Figure 1, and the positions of the oxygen vacancies have been highlighted. The filling of that position converts the isolate pyrogroups into infinite chains of distorted trigonal bipyramids.¹³ $\text{Ln}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ (Ln = La, Y, Nd, Eu),^{21–24} commonly formulated as Ln_2TiO_5 , contains such infinite chains.

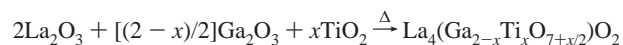
The oxide conductivity properties of $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ have been optimized by substitution of Ga^{3+} by Ge^{4+} . This aliovalent doping induces a concomitant filling of some

oxygen vacancies which resulted in an enhancement of the ionic conductivity with a maximum value for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ and with negligible electronic conductivity, even under very reducing conditions.¹⁴ The oxide ion conductivity for the analogous $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ compound has also been studied and optimized by partial substitution of Ga^{3+} by Ge^{4+} and Ti^{4+} .^{13,15} The Ge^{4+} substitution led to higher oxide conductivities than that obtained by the Ti^{4+} substitution.

In this work, we have carried out a thorough study to evaluate the influence of Ti^{4+} substitution on the structure and transport properties of $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$. The oxygen-variable $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ series has been prepared as single phases in the full compositional range ($x = 0–2$). These compounds have been investigated by neutron diffraction to describe the crystal structures, including the oxygen sublattice. The electrochemical characterization surprisingly shows that both oxide and proton conductivities take place for intermediate compositions.

Experimental Section

Synthesis. The series $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7, \text{ and } 2.0$) was prepared by the ceramic method using high purity oxides: La_2O_3 (Alfa, 99.999%), Ga_2O_3 (Alfa, 99.99%), and activated TiO_2 . Lanthanum oxide was preheated at 1273 K for 2 h to achieve decarbonation. Activated TiO_2 was prepared by slow hydrolysis of commercial $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ with a 1:4 water-to-propanol solution. The resulting white suspension was centrifuged, washed with water, and heated at 573 K for 24 h. Part of this sample was heated at 1273 K to determine the small weight loss due to the residual water. This loss was taken into account when preparing the reagent mixtures. The precursors, in the stoichiometric amounts to prepare 5 g of sample, were mixed in an agate mortar for 10 min and heated at 1473 K for 12 h by the following overall reaction:



- (14) Martín-Sedeño, M. C.; Losilla, E. R.; León-Reina, L.; Bruque, S.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Aranda, M. A. G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4960–4968.
- (15) Chesnaud, A.; Joubert, O.; Caldes, M. T.; Gosh, S.; Piffard, Y.; Brohan, L. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5372.
- (16) Saburi, S.; Kawahara, A.; Henmi, C.; Kusachi, I.; Kihara, K. *Mineral. J.* **1977**, *8*, 286.
- (17) Brandle, C. D.; Steinfink, H. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1320.
- (18) Christensen, A. N.; Hazell, R. G. *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 226.
- (19) Yamane, H.; Shimada, M.; Hunter, B. A. *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 466.
- (20) Gesing, Th. M.; Uecker, R.; Buhl, J. C. Z. *Kristallogr.* **1999**, *214*, 431.
- (21) Bertaud, E. F.; Guillem, M. *Bull. Soc. Fr. Ceram.* **1966**, *72*, 57.
- (22) Mumme, W. G.; Wadsley, A. D. *Acta Crystallogr.* **1968**, *24*, 1327.
- (23) Müller-Buschbaum, H.; Scheunemann, K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1091.
- (24) Müller-Buschbaum, H.; Werner, J. P. *J. Alloys Compd.* **1994**, *206*, L11.

Table 1. Unit Cell Parameters and Disagreement Factors for the La₄(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}□_{1-x/2})O₂ (x = 0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7, and 2.0) Series from Rietveld Refinements

	space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β/α (deg)	V/Z (Å ³)	R _{wp} ^X /R _{wp} ^N (%)	R _F ^X /R _F ^N (%)
La ₄ (Ga ₂ O ₇ □ ₁)O ₂ ^a [from ref 14]	P12 ₁ /c1	7.9768(1)	11.2036(2)	11.6257(2)	109.460(1)	245.04(1)	8.44/1.55	2.09/0.79
La ₄ (Ga _{1.7} Ti _{0.3} O _{7.15} □ _{0.85})O ₂ ^b	P12 ₁ /c1	7.9804(2)	11.1660(2)	11.7101(5)	109.916(6)	245.27(1)	7.92/—	2.40/—
La ₄ (Ga _{1.3} Ti _{0.7} O _{7.35} □ _{0.65})O ₂ ^b	P12 ₁ /c1	7.9748(2)	11.1369(4)	11.7683(9)	109.81(1)	245.83(1)	8.79/—	3.28/—
La ₄ (Ga _{1.0} Ti _{1.0} O _{7.5} □ _{0.5})O ₂ RT ^{a,c}	P12 ₁ /c1	7.9629(2)	11.1000(2)	11.8294(4)	109.689(4)	246.11(1)	9.44/3.10	3.07/3.36
La ₄ (Ga _{1.0} Ti _{1.0} O _{7.5} □ _{0.5})O ₂ 1073 K ^d	P12 ₁ /c1	8.0047(3)	11.1123(5)	11.8456(8)	109.788(8)	247.87(2)	-/3.28	-/3.81
La ₄ (Ga _{0.7} Ti _{1.3} O _{7.65} □ _{0.35})O ₂ ^b	P2 ₁ /n11	11.1056(3)	11.1571(3)	3.9814(1)	89.99(1)	246.66(1)	9.58/—	3.21/—
La ₄ (Ga _{0.3} Ti _{1.7} O _{7.85} □ _{0.15})O ₂ ^b	P2 ₁ /n11	11.0621(3)	11.2657(3)	3.9668(1)	89.99(1)	247.17(1)	11.87/—	3.64/—
La ₄ (Ti ₂ O ₈)O ₂ ^a	Pnam	11.0092(2)	11.4063(2)	3.9433(1)	90.00	247.60(1)	11.22/4.16	2.77/2.26

^a Joint LXRPD and NPD data refinement. ^b LXRPD data refinement. ^c The refinement in P2₁/n11 converged to a = 11.1007(3) Å, b = 11.1384(3) Å, c = 3.9818(1) Å, α = 89.986(6)°, V/Z = 246.15(1) Å³, R_{wp}^X = 9.91%, R_{wp}^N = 3.27%, R_F^X = 2.98%, and R_F^N = 3.11%. ^d NPD data refinement.

to -1/R_e. The total resistance R_T was determined independently by impedance spectra data. Ionic transport numbers were calculated as t_o = 1 - R_T/R_e.

Results and Discussion

Synthesis and Crystal Structures. The La₄(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}□_{1-x/2})O₂ (x = 0.0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7, and 2.0) series has been prepared as highly crystalline compounds. All compositions were single phases, showing that a full solid solution can be obtained with the cuspidine-type structure for the Ga³⁺/Ti⁴⁺ aliovalent substitution. The unit cell parameters derived from the Rietveld refinements for all compositions are given in Table 1. The volume increases with x (see Table 1) as the substitution of Ga³⁺ by Ti⁴⁺ is accompanied by the introduction of extra oxygen in the empty position to balance the charges.

At this point it is worth highlighting that the structure along this series changes from monoclinic P2₁/c, with a unit cell volume of 980.1 Å³ (Z = 4), for La₄(Ga₂O₇□₁)O₂ to orthorhombic Pnam, with a unit cell volume of 495.2 Å³ (Z = 2), for La₄(Ti₂O₈)O₂. The structural relationship between both structures has been recently pointed out,¹³ and the filling of the oxygen vacancy (see Figure 1) changes the symmetry from monoclinic P12₁/c1 to monoclinic (pseudo-orthorhombic) P2₁/n11 (with half a axis and α ~ 90.0°) and, finally, to orthorhombic Pnam.

The crystal structures of the end members of the series are already known. The structure of La₄(Ga₂O₇□₁)O₂ was recently derived from a joint Rietveld refinement of NPD and LXRPD data.¹⁴ The structure of La₄(Ti₂O₈)O₂ was reported in 1966,³⁰ and we have reanalyzed its structure to ensure the symmetry and to obtain accurate atomic parameters. To do so, the RT joint Rietveld refinement of NPD and LXRPD data was carried out using the previous reported structure³⁰ (orthorhombic Pnam) and also in the nonstandard monoclinic P2₁/n11 symmetry. The final fit for the orthorhombic description was very good, and the unit parameters and the Rietveld disagreement factors are given in Table 1. The refined atomic parameters and the La-O bond distances are given in Supporting Information as Tables S1 and S3, respectively. The Ti-O bond distances and angles are given in Table 2. The final fit in the monoclinic symmetry is quite

Table 2. M-O (M = Ga, Ti) Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for La₄(Ga₁Ti₁O_{7.5}□_{0.5})O₂ at RT and 1073 K and La₄(Ti₂O₈)O₂ at RT

	Ti _{1.0} RT ^a	Ti _{1.0} 1073 K ^b	Ti _{2.0} RT ^a
M(1)-O(2)	1.80(2)	1.71(5)	1.895(4)
M(1)-O(3)	1.88(2)	1.87(4)	2.031(1) × 2
M(1)-O(4)	1.84(2)	1.95(5)	1.883(4)
M(1)-O(5) ^c	2.07(3)	2.37(5)	1.760(4)
M(1)-O(10) ^c	1.83(3)	1.70(7)	
⟨M(1)-O⟩	1.88	1.92	1.920
M(2)-O(1)	1.93(2)	2.15(5)	
M(2)-O(5) ^c	1.87(2)	2.38(6)	
M(2)-O(6)	1.82(2)	1.73(5)	
M(2)-O(7)	1.62(2)	1.53(5)	
M(2)-O(10) ^c	2.49(2)	1.96(8)	
⟨M(2)-O⟩	1.92	1.93	
O(2)-M(1)-O(3)	102.0(10)	104.3(22)	85.8(1) × 2
O(2)-M(1)-O(4)	135.8(10)	126.4(25)	137.1(2)
O(2)-M(1)-O(5)	85.3(11)	81.0(18)	117.0(2)
O(2)-M(1)-O(10)	81.3(10)	88.9(25)	
O(3)-M(1)-O(3)			152.7(2)
O(3)-M(1)-O(4)	121.1(1)	119.2(24)	84.1(1) × 2
O(3)-M(1)-O(5)	95.3(12)	85.0(18)	103.7(1) × 2
O(3)-M(1)-O(10)	109.5(13)	119.3(27)	
O(4)-M(1)-O(5)	81.9(11)	73.7(17)	105.9(2)
O(4)-M(1)-O(10)	92.0(12)	95.2(22)	
O(5)-M(1)-O(10)	153.7(9)	155.4(27)	
O(1)-M(2)-O(5)	88.4(8)	72.6(16)	
O(1)-M(2)-O(6)	123.9(10)	115.2(25)	
O(1)-M(2)-O(7)	108.7(10)	106.1(25)	
O(1)-M(2)-O(10)	75.2(8)	78.0(22)	
O(5)-M(2)-O(6)	94.6(9)	76.9(22)	
O(5)-M(2)-O(7)	113.9(11)	86.7(24)	
O(5)-M(2)-O(10)	146.5(8)	139.1(28)	
O(6)-M(2)-O(7)	120.6(11)	128(4)	
O(6)-M(2)-O(10)	72.1(8)	90.9(24)	
O(7)-M(2)-O(10)	99.2(9)	129.1(30)	
M(1)-O(5)-M(2)	155.8(8)	163.0(18)	
M(1)-O(10)-M(2)	144.4(8)	132.2(25)	
M(1)-O(3)-M(2)			152.3(2)

^a Joint LXRPD and NPD refinement. ^b NDP refinement. ^c Partially occupied site.

similar with R_{wp}^N and R_{wp}^X values of 4.17 and 11.43%, respectively, and α = 90.003(6)°. Hence, this structural description does not improve the results, and it is not reported here.

The crystal structure of La₄(Ga₁Ti₁O_{7.5}□_{0.5})O₂ at RT has also been obtained from a joint refinement of the NPD and LXRPD data using the structure of La₄(Ga_{1.4}Ge_{0.6}O_{7.3}□_{0.3})O₂ (space group P12₁/c1) as the starting model, replacing Ge⁴⁺ by Ti⁴⁺ and by changing the occupation factors to their nominal values which were refined later. The occupation factors of O(5) and O(10), which join the trigonal bipyramid chains, were freely refined giving 0.79(3) and 0.75(3), respectively. The occupation factors of the two Ga/Ti sites were also refined but constrained to full occupancy of each

(29) Kharton, V. V.; Viskup, A. P.; Figueiredo, F. M.; Naumovich, E. N.; Yaremchenko, A. A.; Marques, F. M. B. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2879.

(30) Guillen, M.; Bertaut, E. F. *C. R. Acad. Sci.* **1966**, *262*, 962.

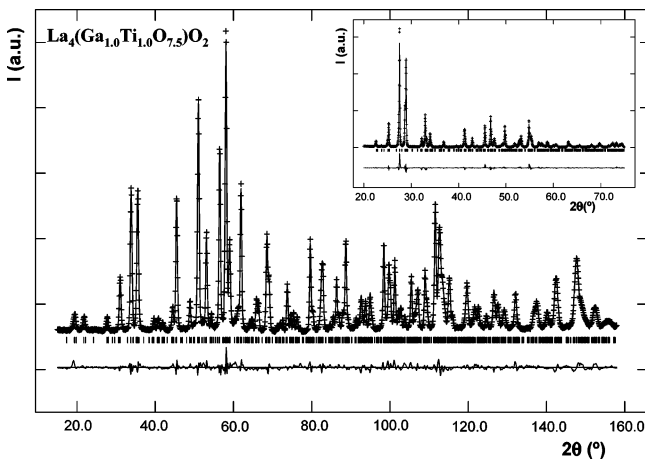


Figure 2. Observed (crosses), calculated (solid line), and difference (bottom) RT-NPD patterns for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$. The vertical bars are the allowed Bragg reflections in the $P2_1/c$ space group. The inset shows a selected region ($20\text{--}75^\circ/2\theta$) of the RT-LXRPD Rietveld plot for the same composition.

site. The refined crystallographic stoichiometry was $\text{La}_4(\text{Ga}_{0.99(2)}\text{Ti}_{1.01(2)}\text{O}_{7.54(6)})\text{O}_2$, which is in excellent agreement with the nominal stoichiometry $\text{La}_4(\text{Ga}_1\text{Ti}_1\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$. The temperature factors of O(5) and O(10) were constrained to be the same to avoid correlations in the refinements. The final Rietveld disagreement factors are given in Table 1. The refined atomic parameters and the La–O bond distances are given in Supporting Information as Tables S2 and S3, respectively. The Ti–O bond distances and angles are given in Table 2. The Rietveld fits of the neutron and X-ray data are displayed in Figure 2.

We have also carried out the joint Rietveld refinement of the NPD and LXRPD data of the $\text{Ti}_{1.0}$ sample in space group $Pnam$. This fit is worse as R_{WP}^{N} and R_{WP}^{X} increase from 3.10 and 9.44% to 3.45 and 9.93%, respectively. The structural description in $P2_1/n11$ has also been tested. The unit cell parameters and the Rietveld disagreement factors are also given in Table 1. In this case, the R_{WP} values are only slightly worse ($R_{\text{WP}}^{\text{N}} = 3.27\%$, $R_{\text{WP}}^{\text{X}} = 9.91\%$) than those obtained in the monoclinic symmetry with the double unit cell axis along the Ti/Ga–O chains; see Table 1. However, the oxygen ordering pattern in the chains is very complex as previously demonstrated for similar materials by high-resolution transmission electron microscopy.¹⁵ So, the structural description reported here should be taken as an average structure which likely contains short-range modulations in the oxygen distribution along the $\text{Ga}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ chains. Finally, the LXRPD patterns for the $\text{Ti}_{1.3}$ and $\text{Ti}_{1.7}$ samples have been refined in the $P2_1/n11$ symmetry (see Table 1), but NPD data are needed to validate this point.

The insertion of oxygen into the vacant position, O(10), and the partial emptying of O(5) in the $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ series equalize the two different distances initially present in the digallate groups and between them, respectively. So, the isolated tetrahedral digallate groups present in $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ are converted to infinite bipyramid chains in $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$, with some interruptions due to partial occupancy of both oxygens in $\text{La}_4(\text{Ga}_1\text{Ti}_1\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$. The Ga/Ti–O and Ti–O bond distance and angle values, Table 2, are typical for these coordination environments.

HT-NPD data were collected for the $\text{Ti}_{1.0}$ sample at 1073 K. There is no evidence for any symmetry change. The occupation factors for O(5) and O(10) were also refined freely giving 0.80(5) and 0.66(5), respectively. So, the refined occupation factors of the oxygen in the partially interrupted bipyramid chains do not change significantly on heating. The atomic parameters are given in Table S2. The less strong La–O bond distances increase on heating due to the thermal expansion; see Table S3. However, the shorter Ga/Ti–O bond distances (see Table 2) change little on heating.

The volume thermal expansion coefficient for the $\text{Ti}_{1.0}$ sample, derived from NPD data taken each 100 K, was $\alpha_v = 21.6(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [α_v is defined as m/n for the $V(T) = n + mT(\text{K})$ fit]. Under the isotropic thermal expansion approximation, the linear expansion coefficient, β_{calc} , can be derived as $\beta_{\text{calc}} = \alpha_v/3 = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. The result from the dilatometric study for the same material gave a slightly smaller average polycrystalline linear expansion coefficient value, $\beta_{\text{meas}} = 4.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. The difference between these two values is likely due to the experimental errors of the techniques.

Electrical Characterization. The sintering conditions for the pellets led to very dense specimens with compactness ranging between 90 and 95% of the theoretical value (taking into account the pellet mass, volume, and the crystallographic density). No weight losses were detected during the sintering process.

Figure 3 shows a scanning electron microscopy (SEM) micrograph for the $\text{Ti}_{1.0}$ sample; similar images were obtained for all compositions. The microstructure is well-developed with an average grain size close to $5 \mu\text{m}$ and low porosity. No indications of liquid phase formation or phase segregations at the grain boundary were found in any of the studied samples. Additionally, no contamination due to the ball-milling process was detected in the sintered pellets.

A representative impedance spectrum for $\text{Ti}_{1.0}$ at 773 K is shown in Figure 4a; similar plots were obtained for all compositions. A depressed broad arc is observed in the high-frequency range which is likely due to the presence of both bulk and grain boundary contributions. The spike due to the blocking electrode effect is clearly observed in the low-frequency range. Because it is inclined to the Z' axis at $\approx 30^\circ$, it is likely indicating a partial-blocking electrode response that allows limited diffusion. At higher temperatures (above 823 K) the spike collapses to a semicircular arc, indicating that oxide ions are able to diffuse through the entire thickness of the electrolyte. In summary, the charge carriers seem to be predominantly ion oxide, although complementary electrochemical measurements as conductivity versus oxygen partial pressure are needed to determine other contributions; see below.

A deeper insight into the electrical microstructure of the pellets can be obtained from the spectroscopic plots of the impedance imaginary part, Z'' , and the complex electric modulus, M'' , versus $\log(f)$; see Figure 5. The maxima of both curves are close (~ 1 order of magnitude in frequency) which seems to indicate that the impedance peak is associated with the same RC element responsible of the modulus peak; however, the associated capacitances ($5.2 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ for M''

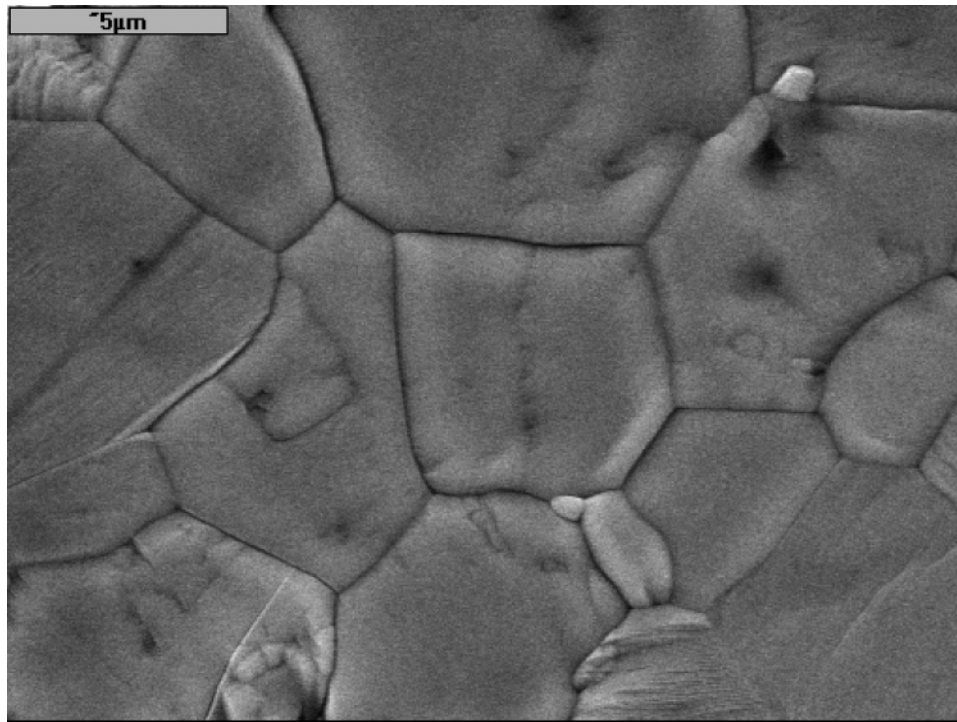


Figure 3. SEM micrograph of the polished and thermally etched surface for a sintered pellet of $\text{La}_4(\text{Ga}_1\text{Ti}_1\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ composition.

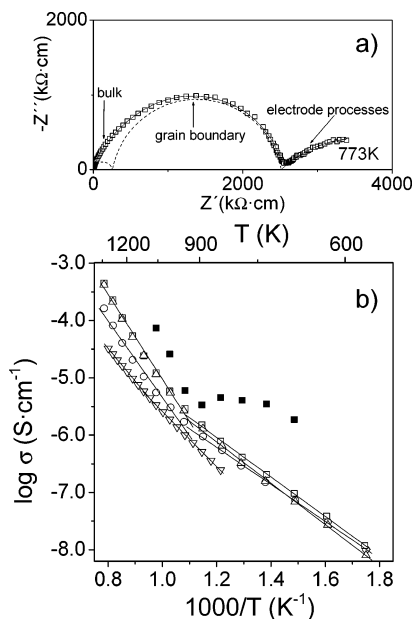


Figure 4. (a) Complex impedance plane plot for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ at 773 K in air. The full line is the data fit using the equivalent circuit described in the text. The contribution of each element is also shown separately as a dashed line. (b) Arrhenius plots of $\log \sigma$ for $\text{La}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ (down triangle), $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{7.15}\square_{0.85})\text{O}_2$ (circle), $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ (square), $\text{La}_4(\text{Ga}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_{7.85}\square_{0.15})\text{O}_2$ (up triangle) in air, and $\log(\sigma_b)$ for $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ (solid square) in air.

and $8.9 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ for Z'') are somewhat larger than those expected for a homogeneous bulk value ($\sim 3 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ is expected assuming a typical high-frequency permittivity ϵ' of 10–20). Furthermore, the M'' peak shows a shoulder at high frequencies that corresponds to a more conductive element. This relaxation is not well-defined at lower temperatures. To further examine this point, we have plotted the real part of the complex capacitance as a function of frequency (inset of Figure 5). At low frequencies, the

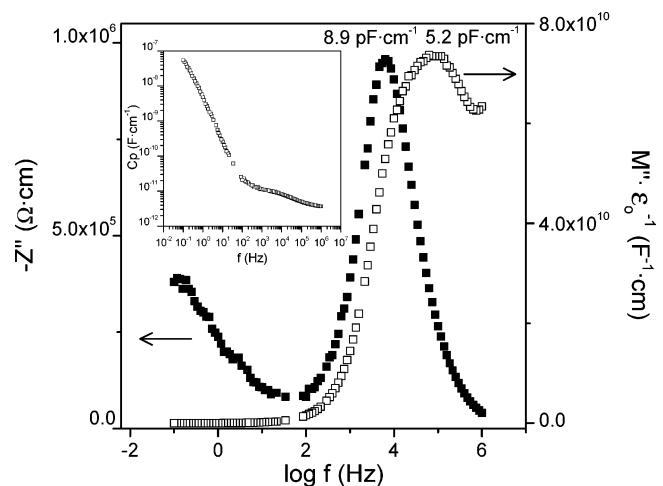


Figure 5. Spectroscopic plots of $-Z''$ and M'' versus $\log(f)$ at 773 K for $\text{La}_4(\text{Ga}_1\text{Ti}_1\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$. The inset shows the real part of the complex capacitance vs frequency at the same temperature.

blocking electrode effect can be observed, and at higher frequencies, the curves show a clear relaxation from $\sim 8 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$ toward lower values in the pF range as frequency increases. The relaxation, $\sim 8 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-1}$, is attributed to a very thick grain boundary or constriction resistance at the region of grain–grain contacts. This component dominates the Z'' spectrum and represents the major part of the total pellet resistance of the samples (R_T).

The total pellet conductivity was obtained from the intercept of the spike (high-frequency end) and/or the broad arc (low-frequency end) on the Z' axis. These values of conductivity were plotted in a traditional Arrhenius format in Figure 4b. A plot of $\log \sigma$ versus $1000/T$ should give a straight line of slope $-E_a/k$ if the activation energy E_a is temperature-independent and only one conduction mechanism takes place. The Arrhenius plots clearly show two

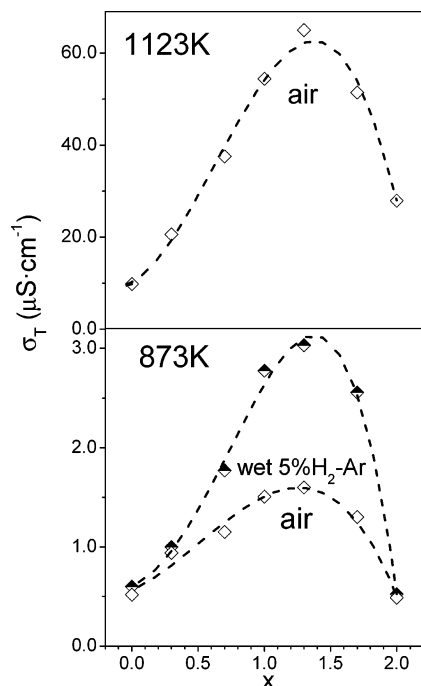


Figure 6. Total conductivities at 873 K under air and wet 5% H₂-Ar (bottom) and at 1123 K under air (top) for all compositions. The dotted lines are guide to the eyes.

regions with different activation energies. Below ~950 K, the Arrhenius plots for all studied compositions fall on a set of approximately parallel lines with activation energies ranging between 0.70 and 0.72 eV. Above ~950 K, the activation energies increase, ranging between 1.60 and 1.62 eV, except for the La₄(Ga₂O₇□₁)O₂ sample which has a lower value, ~1.01 eV. Some possible explanations for these changes in the activation energy values are (i) a phase transition, but this is ruled out by the HT-NPD study for La₄(Ga₁Ti₁O_{7.5}□_{0.5})O₂; (ii) an enhancement of the grain boundary conductivity at high temperature, although this is not expected because, in general, the grain boundary resistance is small at high temperatures compared to that of the bulk; and (iii) finally, a change in the dominant charge carriers with the temperature. Moreover, it should be noted that the values of activation energies at low temperatures are somewhat lower than those expected for a pure ion oxide conductor (normally between 0.8 and 1.2 eV) which may also suggest a change in the conduction mechanism.

The variation of total conductivity with Ti content (at 873 and 1123 K) under static air is given in Figure 6. These values increase slightly with Ti content, reaching a maximum for the Ti_{1.3} composition. However, higher titanium contents produce a decrease in the total conductivity as the oxygen vacant concentration is reduced in the structure. The total conductivity values at 1123 K were 9.80×10^{-6} , 2.06×10^{-5} , 3.75×10^{-5} , 5.44×10^{-5} , 6.50×10^{-5} , 5.14×10^{-5} , and 2.79×10^{-5} S·cm⁻¹ for the Ti_{0.0}, Ti_{0.3}, Ti_{0.7}, Ti_{1.0}, Ti_{1.3}, Ti_{1.7}, and Ti_{2.0} compositions, respectively.

To separate the bulk and grain boundary contributions, complex impedance spectra were analyzed by a nonlinear least-squares fitting method, using equivalent circuits with

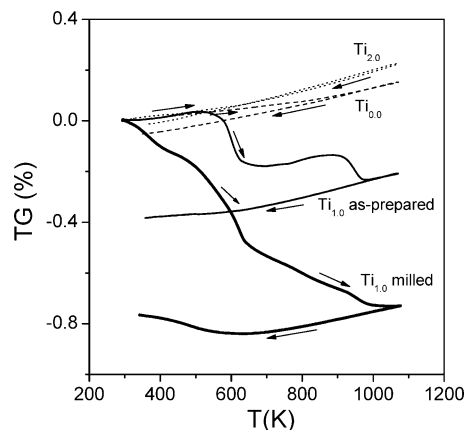


Figure 7. TG curves (heating and cooling processes) for Ti_{2.0}[La₄(Ti₂O₈)O₂], Ti_{0.0}[La₄(Ga₂O₇□₁)O₂], Ti_{1.0} as-prepared [La₄(Ga₁Ti₁O_{7.5}□_{0.5})O₂·0.17H₂O], and Ti_{1.0} vibratory ball milled [La₄(Ga₁Ti₁O_{7.5}□_{0.5})O₂·0.37H₂O]. All measurements were carried out under dry air flow.

the Zview program.³¹ The impedance data have been fitted using an equivalent circuit formed by the association of three (RQ) elements in series: (R_bQ_b)(R_{gb}Q_{gb})(R_eQ_e), corresponding to the bulk, grain boundary, and electrode responses, where R is the resistance in parallel with the pseudocapacitance, Q, which is related to the angular relaxation frequency ω_i, and capacitance C_i as follows: ω_i = (R_iC_i)⁻¹ = (R_iQ_i)^{(1-n_i)/n_i}.³² These parameters have been determined in the 673–1073 K temperature range where the bulk response is detectable. The calculated spectrum at 773 K is shown (solid line) in Figure 4a as an example of the goodness of the fits. These calculations gave the bulk conductivities which are also plotted in the Figure 4b (solid squares) for Ti_{1.0} composition. As it can be seen, there is not a typical Arrhenius behavior, which is another indication of a mixed conduction mechanism. It is also observed that the bulk conductivity is much higher than the total one, indicating the negative effects of the large grain boundary contribution on the total conductivity. To clarify the electrical behavior, the samples were further studied under different atmospheres.

(a) *Mixed Ionic (Oxide-Proton) Conductivity.* Before further characterization, the samples were heated at 1273 K, slowly cooled at 473 K, and held at this temperature for several hours under air. The IR spectra for the Ti_{1.0} sample obtained after this treatment (not shown) present a weak absorption band at 3500 cm⁻¹ characteristic of the O-H stretching vibration.

Four representative cuspidine samples were studied by thermal analysis to characterize the possible incorporation of water. The TG curves for the La₄(Ga₂O₇□₁)O₂ and La₄(Ti₂O₈)O₂ samples, taken under dry air flow, are shown in Figure 7, and they do not show any weight loss on heating. Conversely, very slight weight increasing (close to 0.2%) is observed on heating, and this is likely due to very minor oxidation of the samples with the concomitant oxygen uptake. This change is reversible as the oxygen is released on cooling; see Figure 7. These small mass changes are not due

(31) Johnson, D. ZView, Version 2.16; software program for IES analysis; Scribner Associates, Inc.: Southern Pines, NC, 2002.

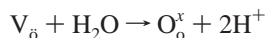
(32) Marrero-López, D.; Canales-Vazquez, J.; Ruiz Morales, J. C.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4385.

to an improper correction of the baseline. The overall mass variation of the baseline measured with a standard was 0.03%. This study shows that the end members of the reported series do not contain water.

The TG curves for two $Ti_{1.0}$ samples, recorded under dry air flow, are also shown in Figure 7. The as-prepared $Ti_{1.0}$ sample was used in the NPD study, and it was not vibratory ball milled. The second sample, $Ti_{1.0}$ milled, was vibratory ball milled to obtain a dense pellet by decreasing the average particle size. The displayed curves show that superimposed to a small weight increase on heating, also likely due to oxygen uptake, there are large weight losses for both samples. The TG curve for as-prepared $Ti_{1.0}$ shows a weight loss that takes place in two steps centered close to 600 and 950 K. The overall mass lost is close to 0.38%. This number has been obtained by taking into account the mass gain due to the oxygen uptake. During the cooling process, the initial state is not recovered. The weight loss can be due to water absorbed in the sample, which is characteristic of proton conductors. The initial state is not reached in the TG curve because the sample is fluxed with dried air. Under the reasonable assumption that the full weight loss, 0.38%, is due to water release, the overall water content of this sample must be close to $La_4(Ga_1Ti_1O_{7.5}\square_{0.5})O_2 \cdot 0.17H_2O$.

On the other hand, the TG curve for vibratory milled $Ti_{1.0}$ shows a continuous weight loss up to 1000 K. The overall mass loss, corrected from the oxygen uptake, is close to 0.80%. If this overall mass loss is due to water release, the water content of this sample must be close to $La_4(Ga_1Ti_1O_{7.5}\square_{0.5})O_2 \cdot 0.37H_2O$. Hence, the water uptake is intrinsic of Ti-doped cuspidines but the amount of water/protons that can be incorporated into the materials depends on the average particle size. Samples with higher surfaces uptake more water.

The main reaction^{33,34} for water uptake in oxides is



where V_o is a vacant site and O_o^x is an oxygen site in the crystal lattice, using the Kröger–Vink notation.³⁵

The maximum water uptake according to this would be one water molecule per oxygen vacancy in the cuspidine material. However, water can also be uptaken at the grain boundaries and defects. To investigate this point, we carried out high-resolution powder diffraction study of these two $Ti_{1.0}$ samples with different water contents.

The strictly monochromatic patterns, recorded as described in the experimental section, were analyzed by the Rietveld method to extract the unit cell parameters. All atomic parameters were kept fixed to the values obtained in the NPD study. The refined unit cell parameters obtained for the as-prepared $Ti_{1.0}$ sample (overall chemical formula: $La_4(Ga_1Ti_1O_{7.5}\square_{0.5})O_2 \cdot 0.17H_2O$) were $a = 7.9656(1)$ Å, $b = 11.1137(2)$ Å, $c = 11.8090(6)$ Å, $\beta = 109.718(6)^\circ$, and $V = 984.13(4)$ Å³. The unit cell parameters obtained for the

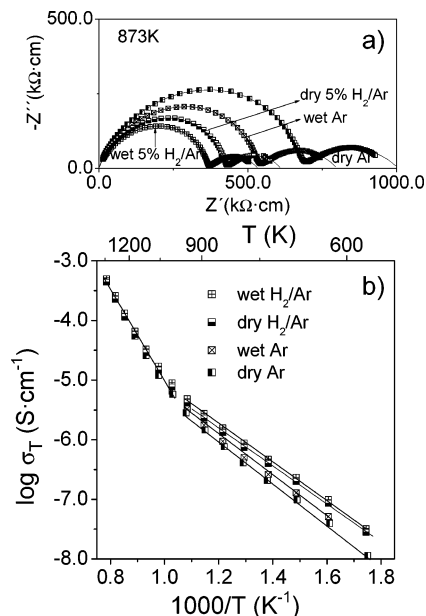


Figure 8. (a) Complex impedance plane plots for $La_4(Ga_1Ti_1O_{7.5}\square_{0.5})O_2$ at 873 K and under different atmospheres. (b) Arrhenius plots of $\log(\sigma_T)$ for the same sample and atmospheres.

vibratory milled $Ti_{1.0}$ sample (overall chemical formula: $La_4(Ga_1Ti_1O_{7.5}\square_{0.5})O_2 \cdot 0.37H_2O$) were $a = 7.9694(2)$ Å, $b = 11.1217(4)$ Å, $c = 11.8063(9)$ Å, $\beta = 109.73(1)^\circ$, and $V = 984.99(7)$ Å³. This study shows that the unit cell volume expands 0.09% when the water content increases from 0.17 H_2O to 0.37 H_2O per chemical formula. Hence, we can establish that part of the water is absorbed in the crystalline phase. However, from this study we cannot conclude that all uptaken water is retained into the structure and a fraction may be adsorbed at the grain boundaries. Further characterization is planned to address this point. Finally, we have attempted to locate the extra protons (which have negative scattering in neutron diffraction) by difference Fourier maps of the RT NPD pattern for the as-prepared $Ti_{1.0}$ sample. All tests in the $P12_1/c1$ and $P2_1/n11$ space groups were fruitless. So, taking into account that the estimated proton concentration and that 0.17 H_2O per chemical formula would give a very small but measurable contribution to the overall neutron scattering, we conclude that part of the protons are sorbed in a disordered way.

The water content in the $Ti_{1.0}$ samples and the anomalous electrical behavior suggest a possible proton conductivity mechanism contribution to the total conductivity which was further studied. High-temperature proton conductivity has been reported many times. For example, complex oxides with perovskite structure, such as $BaCeO_3$ -based materials³⁶ and $SrZrO_3$,³⁷ present proton conductivity in a humidified atmosphere. Hence, an impedance spectroscopy study under different atmospheres was carried out. Figure 8a shows the impedance spectra at 873 K for the $Ti_{1.0}$ sample under constant flow of dry Ar, wet Ar, dry 5% H_2 -Ar, and wet 5% H_2 -Ar atmospheres. It is obvious from this figure that the sample has the highest conductivity under wet 5% H_2 /

(33) Bouwmeester, H. J. M.; Gelling, P. J. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*; CRC Press: Boca Raton, 1997.

(34) Norby, T. *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 1.

(35) Kröger, F. A.; Vink, H. J. *Solid State Physics* **1956**, *3*, 307.

(36) Iwahara, H.; Uchida, H.; Ono, K.; Ogaki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 529.

(37) Yamija, T.; Susuki, H.; Yogo, T.; Iwahara, H. *Solid State Ionics* **1992**, *51*, 101.

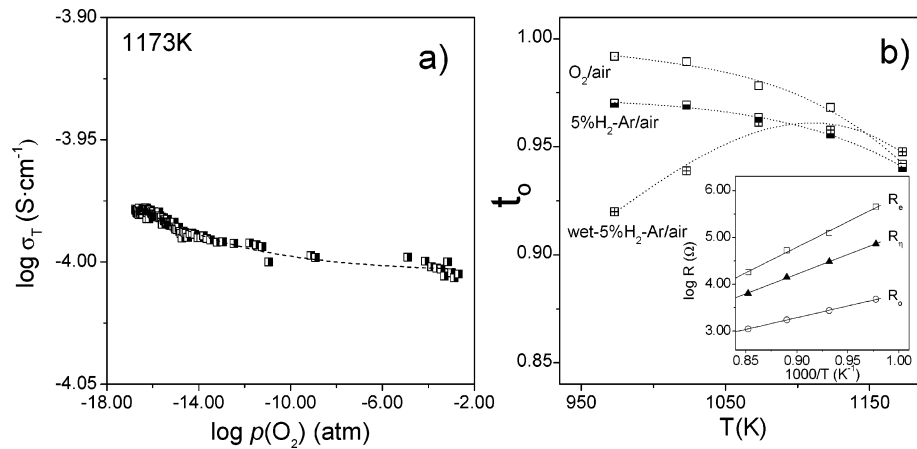


Figure 9. (a) Overall conductivity at 1173 K as a function of oxygen partial pressure for $\text{La}_4(\text{Ga}_1\text{Ti}_1\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$; (b) dependence of the ion oxide transference number, t_o , for the same sample under oxidizing (O_2/air gradient) and reducing (dry and wet 5% $\text{H}_2\text{-Ar}/\text{air}$ gradient) atmospheres. The inset in part b shows the thermal dependence of overall ionic resistance (R_o), polarization resistance (R_p), and electronic resistance (R_e) under oxidizing conditions.

Ar and the lowest conductivity under dry Ar. The Arrhenius plots of the total conductivity are shown in Figure 8b. Total conductivity increases under humidified atmospheres in the low-temperature range up to 950 K, and almost no conductivity enhancement is observed above this temperature where all data coalesce in the same line.

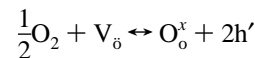
The impedance results are in very good agreement with the TG results, where there are no mass losses above 1000 K. Hence, above ~ 950 K, the proton conductivity is negligible (being mainly oxide conductivity, see below), but at lower temperatures its contribution to the overall conductivity is significant and depends on the nature of the atmosphere. At high temperature (i.e., above ~ 950 K), the activation energy is 1.65 eV which is typical of oxide conductors. In the low-temperature region (i.e., below ~ 950 K), the activation energy in dry Ar is 0.74 eV and decreases to 0.68 eV in wet 5% $\text{H}_2\text{-Ar}$, indicating that the contribution of the proton conductivity is higher in wet atmospheres, as expected. A small electronic contribution in this regime cannot be ruled out, and further electrochemical characterization is needed to establish this point.

Therefore, the curvatures in the Arrhenius plots, Figure 4b, are explained as a consequence of the change in the conduction mechanism from mixed ionic (proton and oxide) below ~ 950 K to a predominantly oxide above that temperature. Following this study for the $\text{Ti}_{1.0}$ sample, impedance data were also collected at 873 K in a wet 5% H_2/Ar atmosphere for all compositions; see Figure 6. The total conductivity values increase with Ti content in the same way under air. However, the end compositions, Ti_0 and $\text{Ti}_{2.0}$, do not present significant conductivity enhancement under a wet atmosphere. This is in agreement with the TG results where mass losses, associated to adsorbed water, were not observed. Hence, proton conductivity takes place only for mixed Ga–Ti samples with a maximum of proton conductivity for $\text{La}_4(\text{Ga}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_{7.65}\square_{0.35})\text{O}_2$. Furthermore, the non-Arrhenius-type behavior of the bulk conductivities at low temperatures shown in Figure 4b can now be justified. As the temperature increases above 750 K, water starts to be released and the contribution of proton conductivity, to the overall electrical response, diminishes. Above 900 K, the role of the proton conductivity is negligible and an Arrhenius-type behavior

is observed which is predominantly due to oxide ion conductivity.

(b) *Mixed Ionic–Electronic Conductivity.* The ionic conductivity for a pure ionic conductor is independent of the oxygen partial pressure in a wide range of $p(\text{O}_2)$ values. However, the conductivity increases for a mixed ionic–electronic conductor as $p(\text{O}_2)$ increases or decreases, depending on the predominant electronic contribution (p- and n-type, respectively). The conductivity data for $\text{Ti}_{1.0}$ at 1173 K as a function of $p(\text{O}_2)$ are shown in Figure 9a. The conductivity increases slightly as the $p(\text{O}_2)$ decreases. It indicates a small n-type contribution under reducing conditions and at high temperature. This temperature was selected because the proton conductivity contribution is negligible.

The dependence of oxide ion transport number (t_o) under oxidizing (O_2/air gradient) and reducing (dry and wet 5% $\text{H}_2\text{-Ar}/\text{air}$ gradient) conditions as a function of temperature is shown in Figure 9b. As it can be observed, the variations of t_o in O_2/air gradient show a slight decreasing from 0.99 at 973 K to 0.95 at 1173 K. This behavior can be ascribed to a small p-type contribution which is associated to oxygen absorption from the air by the sample, according to the following electrochemical reaction:



where V_δ is a vacant site, O_δ^x is an oxygen site in the lattice, and h' is a hole, in the Kröger–Vink notation.³⁵ The p-type contribution in these samples is in agreement with the TG results, although the study of electronic conductivity as a function $p(\text{O}_2)$ under oxidizing conditions, for example, using a faradic efficiency technique, is necessary to confirm this point.

Furthermore, in dry 5% $\text{H}_2\text{-Ar}$, the t_o values also decrease with increasing temperature. This behavior is related to a small n-type contribution, previously observed in the $p(\text{O}_2)$ measurements, and likely due to a minor Ti^{4+} reduction. In fact, the sample after this treatment became pale pinkish.

On the other hand, the t_o values decrease sharply below 950 K under wet 5% $\text{H}_2\text{-Ar}/\text{air}$ gradient. This feature is ascribed to the appearance of a proton contribution to the

overall conductivity at low temperature, as previously demonstrated. An example of the thermal dependence of R_o , R_p , and R_e is given in the inset of Figure 9b in the O_2 /air gradient. The polarization resistance has the same order of magnitude as the electronic one in the studied temperature range. Hence, the electrode polarization has a significant effect, and, therefore, the transport numbers determined by the classical emf method are negatively influenced by the electrode polarization in Ti contained samples.

Conclusions

$La_4(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ compounds with cuspidine structure are oxide conductors at high temperature as previously reported for related materials.^{13–15} However, below ~ 950 K, in addition to the oxide conductivity, the contribution of proton conductivity is significant and maxi-

imum for $La_4(Ga_{0.7}Ti_{1.3}O_{7.65}\square_{0.35})O_2$. Above 1000 K, the oxide ion transport numbers range between 0.99 and 0.93. The electrochemical analysis shows small p- and n-type electronic contributions which have been measured.

Acknowledgment. Financial support from the MAT2003-7483-C2-1 and MAT2004-3856 research grants is acknowledged. This work was partially performed at the spallation neutron source SINQ, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland. We thank Dr. D. Sheptyakov for his help in the neutron data collection.

Supporting Information Available: Positional parameters for $La_4(Ti_2O_8)O_2$ and $La_4(Ga_1Ti_1O_{7.5}\square_{0.5})O_2$ under various conditions (PDF) as well as crystallographic data (CIF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

CM051117V

Supplementary material for the article “*Structural and electrical investigation of oxide ion and proton conducting titanium cuspidines*”.

Table S1. Positional parameters for $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ at RT^a in s.g. Pnam^b.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
La(1)	0.1358(1)	0.0613(1)	1/4	0.0026(3)
La(2)	0.4041(1)	0.2148(1)	3/4	0.0019(4)
Ti	0.1922(3)	0.3711(3)	1/4	0.0018(7)
O(1)	0.0085(2)	0.1016(2)	3/4	0.0022(7)
O(2)	0.2737(2)	0.0340(2)	3/4	0.0039(5)
O(3)	0.2361(2)	0.3757(2)	3/4	0.0043(6)
O(4)	0.2815(2)	0.2303(2)	1/4	0.0034(5)
O(5)	0.0382(2)	0.3297(2)	1/4	0.0102(6)

^a Joint LXRPD and NPD refinement. ^b All atoms are located at the general position: 4c (Wyckoff notation).

Supplementary material for the article “*Structural and electrical investigation of oxide ion and proton conducting titanium cuspidines*”.

Table S2. Positional parameters^a for La₄(Ga₁Ti₁O_{7.5□_{0.5}})O₂ in s.g. P12₁/c1 at RT and 1073K.

Atom	RT ^b				1073K ^c			
	x	y	z	U _{iso} (Å ²)	x	y	z	U _{iso} (Å ²)
La(1)	0.523(1)	0.095(1)	0.789(1)	0.004(2)	0.522(3)	0.091(1)	0.794(1)	0.017(3)
La(2)	0.022(1)	0.092(1)	0.795(1)	0.017(2)	0.025(4)	0.092(1)	0.798(1)	0.032(4)
La(3)	0.338(1)	0.129(1)	0.423(1)	0.016(2)	0.336(3)	0.128(2)	0.421(1)	0.026(4)
La(4)	0.839(1)	0.129(1)	0.432(1)	-0.001(1)	0.844(3)	0.129(2)	0.433(1)	0.013(3)
M(1) ^d	0.174(4)	0.197(1)	0.123(1)	0.001(5)	0.144(5)	0.195(4)	0.132(4)	-0.002(17)
M(2) ^d	0.660(2)	0.179(1)	0.128(1)	0.015(5)	0.720(6)	0.164(4)	0.114(4)	0.012(17)
O(1)	0.754(2)	0.219(1)	0.768(1)	0.014(4)	0.753(4)	0.219(2)	0.765(2)	0.015(5)
O(2)	0.246(2)	0.217(1)	0.760(1)	0.014(4)	0.241(4)	0.218(2)	0.755(2)	0.044(9)
O(3)	0.215(2)	0.038(1)	0.180(1)	0.007(3)	0.212(5)	0.038(2)	0.185(1)	0.031(5)
O(4)	0.117(2)	0.231(1)	0.962(1)	0.001(3)	0.110(4)	0.236(2)	0.966(2)	0.023(5)
O(5) ^e	0.430(2)	0.224(1)	0.121(1)	0.005(2)	0.431(6)	0.211(2)	0.118(2)	0.030(4)
O(6)	0.632(2)	0.227(1)	0.976(1)	0.021(4)	0.616(6)	0.229(2)	0.975(2)	0.057(9)
O(7)	0.710(2)	0.040(1)	0.169(1)	0.026(4)	0.691(5)	0.038(2)	0.156(1)	0.042(6)
O(8)	0.053(2)	0.004(1)	0.394(1)	0.008(3)	0.058(4)	-0.004(2)	0.394(2)	0.027(6)
O(9)	0.574(2)	0.005(1)	0.401(1)	0.002(3)	0.576(4)	0.008(2)	0.399(2)	0.018(5)
O(10) ^e	0.045(2)	0.748(1)	0.377(1)	0.005(2)	0.058(8)	0.746(2)	0.372(2)	0.030(4)

^aAll atoms are located at the general position: 4e, Wyckoff notation. ^b Joint LXRPD and NPD refinement. ^c NDP refinement. ^d M = Ga/Ti with occupation factors: Ga(1)= 0.40(1), Ti(1)= 0.60, Ga(2)= 0.59(1), Ti(2)= 0.41. at RT. ^e Occupation factors for O(5) and O(10) are 0.79(3) and 0.75(3) respectively, at RT and 0.80(5) and 0.66(5) at 1073K.

Supplementary material for the article “*Structural and electrical investigation of oxide ion and proton conducting titanium cuspidines*”.

Table S3. Selected La-O bond lengths (Å) for $\text{La}_4(\text{Ga}_1\text{Ti}_1\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ at RT and 1073K and $\text{La}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)\text{O}_2$ at RT.

	Ti _{1.0} RT ^a	Ti _{1.0} 1073K ^b	Ti _{2.0} RT ^a
La(1)-O(1)	2.38(2)	2.45(3)	2.462(2) × 2
La(1)-O(1)	-	-	2.445(3)
La(1)-O(2)	2.51(2)	2.56(4)	2.508(2) × 2
La(1)-O(3)	2.48(2)	2.51(4)	2.544(3)
La(1)-O(4)	-	-	2.508(3)
La(1)-O(5) ^c	2.75(1)	2.95(2)	-
La(1)-O(6)	2.55(1)	2.53(2)	-
La(1)-O(7)	2.56(2)	2.45(4)	-
La(1)-O(9)	2.40(1)	2.43(2)	-
<La(1)-O>	2.51	2.54	2.49
La(2)-O(1)	2.48(2)	2.51(4)	2.389(3)
La(2)-O(2)	2.40(2)	2.41(4)	2.513(3)
La(2)-O(3)	2.47(2)	2.44(5)	2.605(3)
La(2)-O(4)	2.42(1)	2.46(2)	2.396(2) × 2
La(2)-O(5)	-	-	2.514(2) × 2
La(2)-O(7)	2.51(2)	2.59(4)	-
La(2)-O(8)	2.36(1)	2.35(3)	-
La(2)-O(10) ^c	2.61(2)	2.61(3)	-
<La(2)-O>	2.46	2.47	2.48
La(3)-O(2)	2.49(2)	2.52(3)	-
La(3)-O(3)	2.89(1)	2.82(2)	-
La(3)-O(4)	2.50(2)	2.54(4)	-
La(3)-O(5) ^c	2.74(1)	2.83(2)	-
La(3)-O(6)	2.72(2)	2.64(5)	-
La(3)-O(8)	2.58(2)	2.60(4)	-
La(3)-O(9)	2.42(2)	2.42(4)	-
La(3)-O(9)	2.46(1)	2.51(3)	-
<La(3)-O>	2.60	2.60	-
La(4)-O(1)	2.49(1)	2.52(2)	-
La(4)-O(4)	2.63(2)	2.53(4)	-
La(4)-O(6)	2.47(2)	2.58(4)	-
La(4)-O(7)	3.10(1)	3.26(2)	-
La(4)-O(8)	2.36(1)	2.43(4)	-
La(4)-O(8)	2.44(1)	2.38(3)	-
La(4)-O(9)	2.44(2)	2.44(4)	-
La(4)-O(10) ^c	2.54(1)	2.57(3)	-
<La(4)-O>	2.56	2.59	-

^a Joint LXRPD and NPD refinement. ^b NDP refinement.

^c Partially occupied site.

Stability and oxide ion conductivity in rare-earth aluminium cuspidines

M.C. Martín-Sedeño^a, D. Marrero-López^b, E.R. Losilla^a, S. Bruque^a,
P. Núñez^b, M.A.G. Aranda^{a,*}

^aDepartamento de Química Inorgánica, Universidad Málaga, 29071 Málaga, Spain

^bDepartamento de Química Inorgánica, Universidad La Laguna, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain

Received 16 May 2006; received in revised form 6 July 2006; accepted 7 July 2006

Available online 21 July 2006

Abstract

$RE_4(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}\square_{1-x/2})O_2$ ($RE = Gd^{3+}$ and Nd^{3+}) oxy-cuspidine series have been prepared by ceramic method ($RE = Gd^{3+}$) and freeze-dried precursor method ($RE = Nd^{3+}$). The compositional ranges and the high temperature stability have been determined for both series. Gadolinium aluminium cuspidines are stable at very high temperatures but the analogous neodymium compounds are only stable below 1273 K. Joint Rietveld analyses of neutron powder diffraction (NPD) and laboratory X-ray powder diffraction (LXRPD) have been carried out for $Nd_4(Al_2O_7\square_1)O_2$ and $Nd_4(Al_{1.5}Ge_{0.5}O_{7.25}\square_{0.75})O_2$ compositions. Furthermore, Rietveld refinement of synchrotron X-ray powder diffraction (SXRPD) data were carried out for $Gd_4(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}\square_{0.5})O_2$ composition. The refinements have confirmed the known structural features of the cuspidine framework. These cuspidines series are oxide ion conductors with negligible electronic contribution as determined from impedance spectroscopy at variable oxygen partial pressures. The enhancement in the overall oxide conductivity along the two oxy-cuspidine series is two orders of magnitude. Typical ionic conductivity values for doped samples are around $4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at 973 K.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: SOFC; Oxide conductor; Cuspidine; Synchrotron and neutron diffraction

1. Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are being intensively studied as a result of the increasing interest in the development of more efficient, and environmentally friendly, ways of energy transformation [1–3]. SOFCs devices allow the direct conversion of chemical to electrical energy through an electrochemical reaction. In the SOFC technology, the electrolyte is an oxygen ion conductor of yttria-stabilised zirconia, for instance $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ (YSZ). However, the elevated operation temperatures (1073–1273 K) induces restrictions in the choice of stable materials for SOFC components which enforces the use of expensive materials with relatively low lifetimes. Therefore, there is a great need to find and develop new oxide ion conductors with improved properties at lower operation temperatures.

Most important oxide ion conductors belong principally to four different structural groups, which include the fluorite-type oxide ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ [4–6] and $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [7]), doped perovskite-type oxide (for instance: $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ [8]), Aurivillius-type oxides (BIMEVOX, $Bi_2V_{0.86}Ni_{0.14}O_{5.29}$ [9]) and $Gd_2Ti_2O_7$ pyrochlores-derived phases [10,11]. Besides, new kinds of oxide ions conductors have been deeply studied such as oxy-apatites, for instance $La_{9.33}\square_{0.67}(SiO_4)_6O_2$ [12–16] and $La_2Mo_2O_9$ -derived phases [17–21]. Nevertheless, the applicability of these materials is limited by the difficulty to obtain high density ceramics (>90%), existence of phase transition which produces a drop in conductivities values, or the low stability under reducing conditions.

As part of the attempts to discover alternative structures, a new family of oxide ion conductors derived from cuspidine structure has been recently reported [22–25]. Minerals of the cuspidine group can be described with the general formula $A_4(Si_2O_7)X_2$, where A is a large divalent cation and X is a monovalent or divalent anion (OH^- , F^- ,

*Corresponding author. Fax: +34 952 132 000.

E-mail address: g_aranda@uma.es (M.A.G. Aranda).

O²⁻). The archetype compound of cuspidine family is, Ca₄(Si₂O₇)(OH)₂ [26], which crystallises in the space group *P*2₁/*c*. The cuspidine framework is built up from ribbons of edge sharing CaO₇/CaO₈ polyhedra running parallel to the *a*-axis with tetrahedral disilicate groups, Si₂O₇, interconnecting these chains through the vertexes. The structural formula of cuspidine is better described as Ca₄(Si₂O₇□₁)(OH)₂ to show the empty site between disilicate group, which can be considered as an anion vacancy in the crystal structure. Several oxy-cuspidines compounds are known, such as Eu₄(Al₂O₇□₁)O₂ [27], Y₄(Al₂O₇□₁)O₂ [28,29], Pr₄(Ga₂O₇□₁)O₂ [30] and La₄(Ga₂O₇□₁)O₂ [23]. The crystal structure of La₄(Ga₂O₇□₁)O₂ is shown in Fig. 1 and the positions of the oxygen vacancies have been highlighted.

The possibilities of cation substitution in the tetrahedral site for the cuspidine structure have been already studied for RE₄(Ga₂O₇□₁)O₂ (RE = La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺) [22–25]. These studies showed that partial aliovalent substitution of Ga³⁺ by Ge⁴⁺ or Ti⁴⁺ is accompanied by introduction of extra oxygen to charge compensation with the result of an enhancement of the oxide conductivity. In the obtained series, for instance La₄(Ga_{2-x}Ti_xO_{7+x/2}□_{1-x/2})O₂ [22,25], the isolated pyrogroups transforms to infinite chains of trigonal bipyramids with some interruptions due to the oxygen vacancies. Full infinite chains of TiO₅ units are present in the end-member compound, La₄(Ti₂O₈)O₂. In addition, the complete electrochemical characterisation under different atmospheres revealed a significant proton contribution to the overall conductivity for Ti-doped cuspidines [25]. Finally, it must be underlined that for Ga-cuspidines, the Ge⁴⁺ doping leads to higher conductivity values than Ti⁴⁺ substitution.

Here we report the synthesis and characterisation of new oxygen ion conductors based on aluminium cuspidines, RE₄(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}□_{1-x/2})O₂ (RE = Gd³⁺, Nd³⁺). Freeze-dried precursor method was used to prepare Nd-contained series, which cannot be obtained by standard ceramic route. Some members of the series have been

investigated by neutron and synchrotron powder diffraction to describe the crystal structures, including the oxygen sublattice. The electrochemical characterisation has allowed establishing the main oxide conductivity features.

2. Experimental section

2.1. Synthesis

Two cuspidine series have been prepared: RE₄(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}□_{1-x/2})O₂ (RE = Gd³⁺, *x* = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 and 1.6; RE = Nd³⁺, *x* = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 and 1.0). Gd-containing cuspidines were synthesised by conventional ceramic method using high purity oxides as starting materials: Gd₂O₃ (Alfa, 99.999%), GeO₂ (Aldrich, 99.998%) and γ-Al₂O₃ (Alfa, 99.997%). Gadolinium oxide was precalcined at 1273 K for 2 h in order to achieve decarbonation. The reagents, in stoichiometric amounts, were mixed in an agate mortar for 10 min and heated at 1373 K for 12 h. After cooling, the samples were milled for 3 h in a Fritsch ball mill (model Pulverisette 7, 45 cm³ agate vessel containing seven agate balls with a diameter of 15 mm) at 100 rpm with reverse rotation every 20 min. The resulting powders were pelletised at 100 MPa and heated at 1673 K for 48 h in ZGS–Pt–10%Rh crucibles. Gd₄(Al₂O₇□₁)O₂ needed an extra thermal treatment at 1873 K for 5 h. Pellets weight losses due to germanium volatilisation were found negligible at these temperatures and heating times. The cuspidine structure cannot be obtained by ceramic method for Nd³⁺, a larger lanthanide ion (see Results section). Hence a second synthesis method based in freeze-dried precursor was used [19,21].

Nd₄(Al_{2-x}Ge_xO_{7+x/2}□_{1-x/2})O₂ series was prepared by a freeze-dried precursor method from a stoichiometric cation solution with ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA) as complex agent. Neodymium oxide was dissolved in the minimum volume of nitric acid (1:1) and the pH was slowly raised up to 4 by adding ammonia. An EDTA solution 0.55 M was added under continuous stirring in a molar ratio metal/EDTA = 1/1.1 maintaining the pH between 4 and 6 with ammonia. The amorphous GeO₂ is readily soluble in water, and so, stoichiometric quantities of this compound were dissolved in the minimum volume of water, giving a solution with a final pH of ≈5. Then, EDTA and ammonia were added to obtain a final pH value close to 5. It is important to avoid a drastic decrease of pH values below 2 to avoid EDTA precipitation. An aqueous solution of aluminium nitrate Al(NO₃)₃·9H₂O was also prepared and the overall water content of this reagent was previously determined by thermogravimetric analysis. This solution had an initial pH ≈ 2, which was slowly raised to 4 by addition of ammonia. The complexation step of Al³⁺ ions with EDTA was done carefully maintaining the pH between 4 and 6 with ammonia under continuous stirring to avoid the precipitation of the metal hydroxide or EDTA at high or low pH values, respectively. The stoichiometric

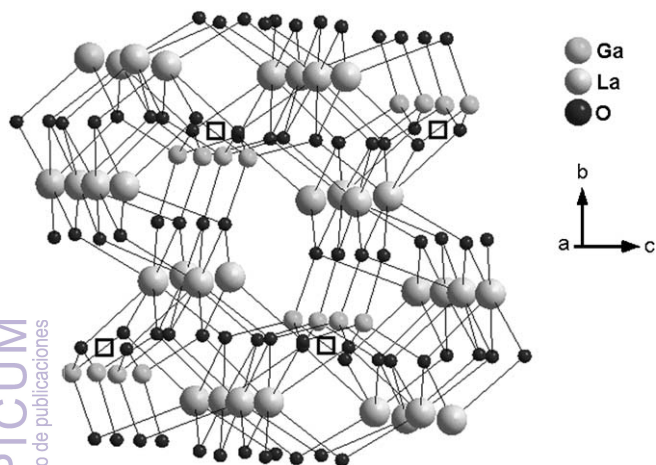


Fig. 1. Ball and stick crystal structure of La₄(Ga₂O₇□₁)O₂. The positions of the oxygen vacancies (□), are highlighted.

cation solutions prepared separately were mixed under constant stirring and slowly heated in a hot plate to reduce the solution volume. The volume and cation concentration of the resulting solutions were ≈ 200 mL and 0.15 M of Nd^{3+} . Droplets of these solutions were subsequently flash frozen over liquid nitrogen and freeze-dried in a Heto Lyolab freeze-dryer for 2 days. The dried precursor powders were calcined at 573 K for 30 min, which produces the release of a large volume of gases and a voluminous blackish powder. The resulting solids were ground in an agate mortar and heated up to the decomposition temperature (873 K for 6 h) estimated by a TGA/DTA instrument (Pyris Diamond TG/DTA, model Perkin-Elmer).

The Gd-cuspidine series prepared by the ceramic method and Nd-cuspidine prepared by freeze-dried precursor method are hereafter labelled as GdGe_x and NdGe_x , respectively.

2.2. Powder diffraction

All samples were characterised by laboratory X-ray powder diffraction (LXRPD) at room temperature (RT). The powder patterns were collected for NdGe_x series on a Siemens D5000 automated diffractometer, using graphite-monochromated $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ radiation. The compounds were loaded in flat aluminium holders and scanned between 10° and 100° (2θ) in 0.03° steps, counting 16 s per step. High-resolution LXRPD patterns were collected for GdGe_x series in a Philips X'Pert Pro automated diffractometer, equipped with a Ge(111) primary monochromator and a X'celerator detector. The patterns were collected from 15° to 100° (2θ range) in 0.02° steps. In order to determine the thermal expansion coefficients of $\text{NdGe}_{0.2}$ and $\text{NdGe}_{0.6}$, LXRPD patterns were collected on heating each 100 K in an Anton-Paar TTK 450 camera under air conditions in the temperature range from 373 to 1073 K.

Neutron powder diffraction (NPD) patterns were collected for $\text{NdGe}_{0.0}$ and $\text{NdGe}_{0.5}$ at RT on HRPT diffractometer (SINQ neutron source at Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland) with the samples loaded in vanadium cans. The wavelength ~ 1.886 Å, was selected by the vertically focusing Ge (511) monochromator. The overall measuring time was ~ 6 h per pattern to have good statistics over the 2θ angular range of 5 – 165° [21 – 0.95 Å] with 0.05° step size. Synchrotron X-ray powder diffraction (SXRPD) pattern for $\text{GdGe}_{1.0}$ was collected on ID31 diffractometer [European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France]. The sample was loaded in a borosilicate glass capillary ($\phi = 1$ mm) and rotated during data collection. A short penetrating wavelength, $\lambda = 0.40084(5)$ Å (30.9 keV), was selected with a double-crystal Si (111) monochromator and calibrated with Si standard sample from NIST ($a = 5.43094$ Å). The overall measuring time was ~ 1 h to have very good statistics over the angular range 2 – 30° (in 2θ) [11.5 – 0.77 Å]. The data from the multi-analyser Si (111) stage coupled with the nine

scintillation detectors were normalised and summed up to 0.003° step size with local software to produce the final raw data.

Full structural characterisation was carried out for $\text{NdGe}_{0.0}$ and $\text{NdGe}_{0.5}$ by a joint Rietveld analysis of LXRPD and NPD data at RT. The structure of $\text{GdGe}_{1.0}$ has been determined from high-resolution SXRPD data because Gd has very high neutron absorption. All Rietveld [31] analyses were done using the GSAS suite of programs [32].

2.3. Microstructural characterisation

The morphology and microstructural studies of powders and sintered pellets were carried out using a JEOL SM 840 scanning electron microscope. The pellet surfaces were polished with diamond paste (12, 9, 6, 3 and 1 μm) and thermally etched at 50 K below the sintering temperature for 15 min. Finally, the samples were metallised by gold sputtering for better image definition.

2.4. Sintering conditions and conductivity measurements

Fine powders of GdGe_x and NdGe_x compositions were obtained by grinding the initial powdered samples in a vibratory ball mill (Retsch, 2 zirconia balls with a diameter of 12.25 mm and a vessel volume of 8 cm^3) at 15 Hz for 20 min. The resulting average particle sizes were small [$d_{50} \sim 1.5$ – 3 μm]. The particle/agglomerate size distribution was measured on a Coulter LS130 laser diffraction analyser. Electrical characterisation was carried out on cylindrical pellets (~ 6 mm of diameter and ~ 1 mm of thickness) obtained by pressing ~ 0.08 g of the fine powder samples at 175 MPa for 1 min. The pellets were sintered at 1773 and 1273 K for 6 h for GdGe_x and NdGe_x series, respectively. Electrodes were made by coating opposite pellet faces with METALOR[®] 6082 platinum paste and gradually heating to 1223 K at a rate of 5 K min^{-1} for 15 min in air to decompose the paste and to ensure a good conductivity and adherence. Successive treatments were made to achieve an electrical resistance lower than 1 Ω on both pellet faces.

Impedance spectroscopy data in static air were collected for GdGe_x series using a Hewlett-Packard 4284A impedance analyser over the frequency range 20 Hz–1 MHz. Similar data were recorded for NdGe_x series using a Solartron 1260 FRA instrument over the frequency range from 0.1 Hz to 1 MHz. The applied voltage was 200 mV in the temperature range of 1223–673 K and 250 mV between 623 and 573 K. Electrical measurements were acquired on cooling every 50 K (accuracy of ± 1 K) at 5 K min^{-1} and a delay time of 20 min at each selected temperature to ensure thermal stabilisation.

High-temperature conductivity measurements as a function of oxygen partial pressure [$p(\text{O}_2)$ ranges from air to $\sim 10^{-20}$ atm] were performed in a closed tube furnace cell for $\text{GdGe}_{1.0}$ and $\text{NdGe}_{0.5}$ compositions. The $p(\text{O}_2)$ values

were monitored by using a YSZ oxygen sensor, placed next to the pellet inside the cell. The conductivity values were continually recorded as a function of $p(\text{O}_2)$. The process consists of flushing the system with a dry 5% H_2 - N_2 gas mixture for 12 h at 1173 K to reach a minimum in oxygen activity inside the furnace. After that, the oxygen partial pressure was slowly raised back to atmospheric pressure by free diffusion, because the system is not airtight. The isothermal measurement took over 72 h to complete.

3. Results and discussion

3.1. Single phase existence ranges

$\text{Gd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$ and 1.6) series, GdGe_x , has been obtained as highly crystalline compounds by solid-state reaction. The dominant phase in our synthetic conditions is the cuspidine-type structure, although a minor crystalline phase, GdAlO_3 (PDF 46-0395), was identified for some samples (see Table 1). A secondary phase, Gd_2GeO_5 (PDF 78-0477), was observed for $x \geq 1.2$. The analysis of the LXRPD patterns by the Rietveld method showed that $\text{GdGe}_{1.2}$, $\text{GdGe}_{1.4}$ and $\text{GdGe}_{1.6}$ samples contained 1.3(2), 24.2(2) and 47.0(3) wt% of Gd_2GeO_5 , respectively. Hence, the limit of the GdGe_x cuspidine series must be close to $x = 1.2$ in the reported synthetic conditions.

On the other hand, all attempts to synthesise $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ series by solid-state reaction were unsuccessful as the stable compounds at high temperatures are NdAlO_3 and Nd_2O_3 . Fig. 2a shows the LXRPD pattern for “ $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ ” composition prepared at 1673 K for 48 h (ceramic method) which contains the diffraction peaks of NdAlO_3 and Nd_2O_3 phases and no diffraction peaks associated to the cuspidine structure were observed at temperatures between 1073 and 1673 K for $x = 0$

sample. However, cuspidine phase diffraction peaks appear as the Ge^{4+} content increases, which were linked to a decreasing of the intensities of the peaks for NdAlO_3 and Nd_2O_3 . This behaviour demonstrates the positive effect of $\text{Al}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$ aliovalent substitution in the stabilisation of the cuspidine structure for these compositions. Therefore, an alternative synthesis method has been employed to obtain cuspidine phases with these stoichiometries. Synthesis of materials from precursor routes, e.g. the freeze-dried method that yields crystalline single phases at lower temperatures, is suitable to avoid the high-temperature phase segregations [19–21]. The used method starts from aqueous solutions of metals complexed with EDTA to prevent the precipitation of the hydrated oxides as described in the Experimental section. The dried powder,

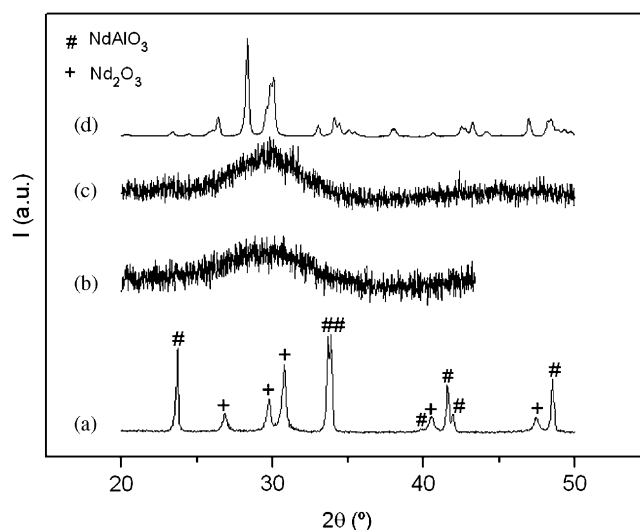


Fig. 2. LXRPD patterns of $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ prepared from (a) solid-state reaction at 1673 K for 48 h and from freeze-dried precursor method calcined for 6 h at different temperatures: (b) 873 K, (c) 973 K and (d) 1273 K.

Table 1
Unit cell parameters and R -factors for $\text{Gd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ and 1.2) series from Rietveld refinements at room temperature^a

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β/α (deg)	V/Z (Å ³)	R_{wp}^X (%)	R_{f}^X (%)	GdAlO ₃ (%)	σ_{T} (S cm ⁻¹)
$\text{Gd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ ^{b,d}	7.5382(1)	10.6393(2)	11.2113(2)	108.989(1)	212.56(1)	2.31	6.07	0.8(1)	0.19×10^{-6}
$\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{7.1}\square_{0.9})\text{O}_2$ ^{b,d}	7.5387(3)	10.6208(5)	11.2721(5)	109.164(3)	213.13(2)	2.19	3.42	2.5(1)	0.96×10^{-6}
$\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$ ^{b,d}	7.5429(3)	10.6079(4)	11.3389(8)	109.465(9)	213.85(2)	2.12	3.81	0.5(1)	2.75×10^{-6}
$\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\square_{0.7})\text{O}_2$ ^{b,e}	10.6024(2)	10.7115(2)	3.7750(1)	89.984(8)	214.36(1)	2.37	4.59	—	7.19×10^{-6}
$\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.2}\text{Ge}_{0.8}\text{O}_{7.4}\square_{0.6})\text{O}_2$ ^{b,e}	10.5872(3)	10.7272(3)	3.7748(1)	89.989(9)	214.35(1)	2.48	4.19	1.8(1)	31.6×10^{-6}
$\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.0}\text{Ge}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ ^{c,e}	10.5833(1)	10.7500(1)	3.7786(1)	90.000(2)	214.95(1)	2.31	3.92	0.6(1)	38.5×10^{-6}
$\text{Gd}_4(\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}\text{O}_{7.6}\square_{0.4})\text{O}_2$ ^{b,c,f}	10.5741(4)	10.7681(4)	3.7748(1)	89.994(9)	214.90(2)	2.20	4.18	—	43.3×10^{-6}

^aThe overall isothermal conductivities (at 973 K) are also given.

^bThe unit cell edges relationship for the two reported settings is given for the sake of comparison of the evolution along the series: $a(P2_1/n1) = b(P12_1/c1)$; $b(P2_1/n1)\sin\alpha = c(P12_1/c1)\sin\beta$; and $2c(P2_1/n1) = a(P12_1/c1)$.

^cLXRPD data refinement.

^dSXRPD data refinement at RT.

^eSpace group $P12_1/c1$.

^fSpace group $P2_1/n1$.

^gThis sample contained 1.3(2) wt% of Gd_2GeO_5 .

obtained from freeze-dried, must be heated quickly at 573 K for 30 min to avoid rehydration and to start the auto-ignited process. Finally, the samples were calcined at 873 K for 6 h to obtain a light violet amorphous precursor, as revealed the LXRPD pattern (Fig. 2b for $\text{NdGe}_{0.0}$), free of carbonaceous residues because there were no appreciable mass losses above 873 K by TG. In order to follow the crystallisation process, the samples were heated for 6 h at different temperatures between 873 and 1273 K (see Figs. 2b–d). Fig. 2d shows that crystalline cuspidine-type structure is obtained at 1273 K.

In Figs. 3a and b are shown the scanning electron microscopy (SEM) images for $\text{NdGe}_{0.0}$ sample heated at 973 and 1273 K, respectively. $\text{NdGe}_{0.0}$ heated at 973 K (amorphous by LXRPD, Fig. 2c) is formed by layers of 15–20 μm of length. This compound is polycrystalline after calcined at 1273 K (Fig. 2d) and the microstructure is formed by agglomerates of small particles in the submicrometric range (Fig. 3b) with a specific surface area of $\sim 8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ calculated from nitrogen adsorption, using the BET method.

LXRPD data for NdGe_x series indicated that the main crystalline phase for the seven members ($x = 0\text{--}1.0$) has cuspidine-type structure. A minor crystalline secondary phase, NdAlO_3 (PDF 76-1336), was detected in some samples (see Table 2). The analysis of the LXRPD data by the Rietveld method showed that $\text{NdGe}_{0.8}$ contained 1.9(1) and 1.3(1) wt% of Nd_2O_3 (PDF 74-2139) and NdAlO_3 , respectively. $\text{NdGe}_{1.0}$ sample contained 1.1(1), 11.8(3),

47.5(9) and 22.9(9) wt% of Nd_2O_3 , Nd_4GeO_8 (PDF 83-2423), $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (PDF 76-2161) and Nd_2GeO_5 (PDF 78-2406), respectively. Hence, the limit of the NdGe_x cuspidine series must be close to $x = 0.8$ in the reported synthetic conditions.

The unit cell values for GdGe_x and NdGe_x series, determined from the Rietveld refinements of LXRPD data, are given in Tables 1 and 2, respectively. The unit cell parameters are larger for $\text{NdGe}_{0.0}$ than for $\text{GdGe}_{0.0}$, as expected based on the variation of the ionic radii of the rare-earth cations [33]. For the two series, the overall trend is a volume increasing with germanium content (Tables 1 and 2) due to the oxygen loading. However, the variation is anisotropic due to the structural features of the cuspidine-framework. Tables 1 and 2 show that a and c parameters (in the $P2_1/c$ setting) smoothly increase, and b parameter decreases, with x . This anisotropic variation is likely due to the interplay of three factors. Firstly, the introduction of extra oxygen in an empty position, to balance the charges, should expand the structure, but there is also an associate tilting of the tetrahedral groups [23] that decreases the b -parameter. Secondly, the oxygens are distributed over two available sites [23,25], which may lead to slightly different unit cell parameters. Thirdly, the sizes of Al^{3+} and Ge^{4+} are very similar but not identical. Finally, it must be underlined that the smooth variation of the unit cell parameters up to $x = 1.2$ for GdGe_x (Table 1) and $x = 0.8$ for NdGe_x (Table 2) confirms the formation of the solid solutions in the reported compositional ranges.

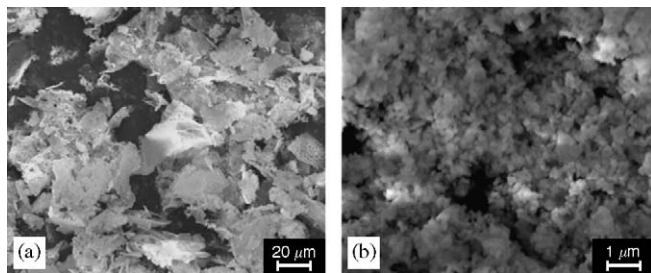


Fig. 3. SEM micrographs of $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ sample prepared from freeze-dried precursor technique and further heated at (a) 973 K and (b) 1273 K.

3.2. Chemical and thermal stability

The stability of the GdGe_x and NdGe_x cuspidine series has been studied under different temperatures, atmospheres and time. Fig. 4 show the LXRPD patterns of $\text{NdGe}_{0.0}$ and $\text{NdGe}_{0.5}$ compositions under different conditions as representative members of the series: (1) pellets for all compositions were heated at 1273 K for 24 h to investigate the thermal stability at that temperature. The samples are stable at 1273 K since they do not undergo degradation, excepting $\text{NdGe}_{0.0}$, which develops small amounts of Nd_2O_3 and NdAlO_3 (see Fig. 4a-left). (2) In

Table 2

Unit cell parameters and R -factors for $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\Box_{1-x/2})\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ and 0.8) series from Rietveld refinements at room temperature in e.g. $P12_1/c1^a$

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)	V/Z (Å ³)	$R_{\text{wp}}^X/R_{\text{wp}}^N$ (%)	$R_{\text{F}}^X/R_{\text{F}}^N$ (%)	NdAlO_3 (%)	σ_{T} (S cm ⁻¹)
$\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}\Box_{71})\text{O}_2^{\text{b}}$	7.7402(1)	10.8543(2)	11.3083(2)	109.450(1)	223.96(1)	6.32/2.36	1.51/1.69	—	8.01×10^{-6}
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{7.1}\Box_{0.9})\text{O}_2^{\text{c}}$	7.7449(3)	10.8382(4)	11.3587(4)	109.720(3)	224.38(2)	6.03/—	1.31/—	—	—
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\Box_{0.8})\text{O}_2^{\text{c}}$	7.7469(2)	10.8259(3)	11.3929(9)	109.860(9)	224.66(1)	5.88/—	1.49/—	1.2(1)	13.6×10^{-6}
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\Box_{0.75})\text{O}_2^{\text{b}}$	7.7505(1)	10.8221(2)	11.4030(5)	109.878(6)	224.86(1)	6.10/3.59	2.14/2.96	1.6(1)	25.4×10^{-6}
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{7.3}\Box_{0.7})\text{O}_2^{\text{c}}$	7.7563(2)	10.8147(4)	11.4118(5)	109.931(5)	224.98(2)	6.24/—	2.65/—	1.4(1)	36.5×10^{-6}
$\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.2}\text{Ge}_{0.8}\text{O}_{7.4}\Box_{0.6})\text{O}_2^{\text{c}}$	7.7629(3)	10.8122(5)	11.4155(7)	109.814(7)	225.35(2)	8.71/—	2.10/—	1.3(1)	44.3×10^{-6}

The overall isothermal conductivities (at 973 K) are also given.

^aAll atoms are located at the general position: $4e$, Wyckoff notation.

^bJoint LXRPD and NPD data refinement at RT.

^cLXRPD data refinement.

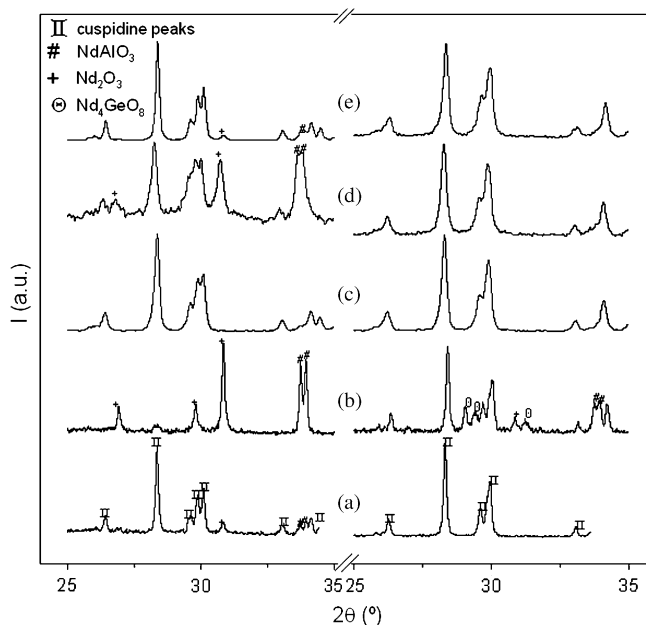


Fig. 4. LXRPD patterns for $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ (left) and $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\Box_{0.75})\text{O}_2$ (right) of the pristine compounds treated under different conditions: (a) heated at 1273 K for 24 h; (b) heated at 1373 K for 6 h; (c) heated at 1073 K for 24 h under a flow of 5% $\text{H}_2\text{-N}_2$; (d) heated at 1073 K for 50 h under a flow of 5% $\text{H}_2\text{-N}_2$; (e) heated at 1173 K for 24 h under a flow of 5% $\text{H}_2\text{-N}_2$.

addition, all samples were heated at 1373 K for 6 h to evaluate the possible degradation at higher temperature. The powder diffraction studies revealed total decomposition of the cuspidine structure to NdAlO_3 and Nd_2O_3 for $\text{NdGe}_{0.0}$ (see Fig. 4b-left). It must be underlined that the phase segregation decreases with increasing germanium content (see Fig. 4b-right), leading also to Nd_4GeO_8 as side-phase. (3) Furthermore, the pristine samples were heated at 1073 and 1173 K under reducing conditions, constant flow of 5% $\text{H}_2\text{-N}_2$. LXRPD patterns for $\text{NdGe}_{0.0}$ indicated that the phase is stable at 1073 K for 24 h (Fig. 4c-left) but it decomposes into NdAlO_3 and Nd_2O_3 after 50 h at the same temperature (Fig. 4d-left). A thermal treatment at 1173 K for 24 h, under identical conditions, revealed the presence of minor amounts of NdAlO_3 and Nd_2O_3 (Fig. 4e-left). Conversely, $\text{NdGe}_{0.5}$ is stable under reducing atmosphere at 1073 and 1173 K for 50 h (Figs. 4c–e-right). (4) A last test was made to study the stability of these phases under moisture conditions. $\text{NdGe}_{0.0}$ was heated at 1123 K under a constant flux of $\approx 3\%$ $\text{H}_2\text{O-air}$. The LXRPD pattern of the resulting sample (not shown) indicated a partial decomposition into NdAlO_3 and Nd_2O_3 . A similar treatment for $\text{NdGe}_{0.8}$ did not show evidences of decomposition. All results showed above indicate that the $\text{Al}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$ aliovalent substitution increase the stability of the cuspidine structure for $\text{RE} = \text{Nd}^{3+}$. Finally, it must be highlighted that GdGe_x series does not undergo decomposition under the conditions described above. This behaviour clearly indicates that

aluminium cuspidines present higher stability with smaller rare-earth cations like Gd^{3+} .

3.3. Crystal structures

A joint refinement of NPD and LXRPD data for $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ and $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\Box_{0.75})\text{O}_2$ were carried out at RT in $P2_1/c$ space group as previously described for $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\Box_{1-x/2})\text{O}_2$ [23] and $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\Box_{1-x/2})\text{O}_2$ [25] cuspidine series. The neutron wavelength was refined in the simultaneous analysis of $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ and it converged to 1.88551(6) Å. This value was used in all subsequent Rietveld analyses. The occupation factors of O(5) and O(10), which join the trigonal bipyramid chains [23,25], were freely refined given 0.52(4) and 0.81(4), respectively. The occupation factors of the two Al/Ge sites were also refined but constrained to full occupancy of each site. The refined structural stoichiometry for $\text{NdGe}_{0.5}$ was $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.45(8)}\text{Ge}_{0.55(8)}\text{O}_{7.33(8)})\text{O}_2$ which is in good agreement with the nominal stoichiometry, $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25})\text{O}_2$. The temperature factors of O(5) and O(10) were constrained to be the same to avoid correlations in the refinements. The final fits were very good for both compositions and the refined atomic parameters are given in Table 3. Bond distances and selected bond angles are given in the supplementary material in Tables S1 and S2. The Rietveld fits of the neutron and X-ray data for $\text{NdGe}_{0.5}$ sample are shown in Fig. 5.

The insertion of oxygen into the vacant position, O(10), and the partial emptying of O(5) in the NdGe_x series equalise the two different distances initially present in the dialuminate groups and between them, respectively. So, the isolated tetrahedral dialuminate present in $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\Box_1)\text{O}_2$ are converted to infinite bipyramid chains with some interruptions due to partial occupancy of both oxygens in $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\Box_{0.75})\text{O}_2$ (see Fig. 6). The observed trend in the Al–O bond distances is fully consistent with the previous findings for the Ga–O distances, also obtained by NPD, in related doped cuspidines [23,25].

The crystal structure of $\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.0}\text{Ge}_{1.0}\text{O}_{7.5}\Box_{0.5})\text{O}_2$ at RT has been described from SXRPD data using the structure of $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_{7.5}\Box_{0.5})\text{O}_2$ as starting model in the non-standard monoclinic space group $P2_1/n11$. NPD data were not acquired due to the high absorption of the Gadolinium cations. The absence of neutron data does not allow to describe the structure in $P2_1/c$ space group and hence, an approximate (simplified) structure is described in $P2_1/n11$ with half-unit cell. The occupation factors of Al(1) and Ge(1) were fixed to their nominal values and they were refined later. The occupation factor of O(3) was fixed to its nominal value and it was not refined. The temperature factors of O(1), O(2), O(4) and O(5) were constrained to be the same to avoid correlations in the refinements. The synchrotron pattern showed anisotropic broadening with asymmetric tails for some reflections, which is likely linked

Table 3

Positional parameters for $\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.0}\text{Ge}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ in e.g. $P2_1/n11^a$, $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square_1)\text{O}_2$ and $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ in e.g. $P12_1/c1^b$ at RT

$\text{GdGe}_{1.0}^c$					$\text{NdGe}_{0.0}^d$				$\text{NdGe}_{0.5}^d$				
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	
RE(1)	0.1258(1)	0.0726(1)	0.2501(9)	0.009(1)	0.5251(4)	0.0989(2)	0.7906(2)	0.004(1)	0.524(1)	0.095(1)	0.794(1)	0.014(2)	
RE(2)	0.4020(1)	0.2080(1)	0.7455(9)	0.014(1)	0.0262(4)	0.0860(2)	0.8099(2)	0.004(1)	0.027(1)	0.088(1)	0.802(1)	0.004(2)	
RE(3)	—	—	—	—	0.3347(5)	0.1255(3)	0.4276(3)	0.003(1)	0.338(1)	0.125(1)	0.421(1)	0.002(2)	
RE(4)	—	—	—	—	0.8362(5)	0.1235(3)	0.4166(3)	0.003(1)	0.843(1)	0.127(1)	0.429(1)	0.007(2)	
<i>M</i> (1) ^c	0.1793(3)	0.3774(3)	0.2894(9)	0.011(1)	0.2198(9)	0.1942(9)	0.1283(8)	0.007(3)	0.198(4)	0.189(2)	0.125(2)	0.036(8)	
<i>M</i> (2) ^c	—	—	—	—	0.6527(9)	0.1856(9)	0.1171(8)	0.006(3)	0.652(2)	0.190(2)	0.122(2)	−0.001(7)	
O(1)	0.0037(8)	0.1064(9)	0.7133(9)	0.004(2)	0.7802(9)	0.2204(8)	0.7470(6)	0.010(2)	0.768(3)	0.223(2)	0.754(2)	0.023(6)	
O(2)	0.2696(9)	0.0279(9)	0.8305(9)	0.004(2)	0.2368(8)	0.2247(7)	0.7642(6)	0.002(2)	0.242(3)	0.218(2)	0.761(2)	0.013(5)	
O(3) ^f	0.2303(9)	0.3851(9)	0.6707(9)	−0.006(5)	0.2114(9)	0.0366(9)	0.1668(8)	0.018(2)	0.201(2)	0.042(1)	0.176(1)	0.001(4)	
O(4)	0.2723(9)	0.2355(9)	0.2805(9)	0.004(2)	0.0834(9)	0.2357(7)	0.9805(6)	0.009(2)	0.138(2)	0.233(2)	0.973(2)	0.010(4)	
O(5) ^g	0.0228(9)	0.3369(9)	0.2012(9)	0.004(2)	0.4362(9)	0.2386(5)	0.1173(6)	0.009(1)	0.425(6)	0.221(2)	0.112(2)	0.012(3)	
O(6)	—	—	—	—	0.6355(9)	0.2291(7)	0.9658(6)	0.010(2)	0.628(3)	0.230(2)	0.968(2)	0.016(5)	
O(7)	—	—	—	—	0.7052(9)	0.0365(8)	0.1711(7)	0.007(2)	0.713(3)	0.034(2)	0.162(1)	0.012(5)	
O(8)	—	—	—	—	0.0757(9)	−0.0001(7)	0.3937(9)	0.001(1)	0.079(3)	0.006(2)	0.397(1)	0.001(4)	
O(9)	—	—	—	—	0.5658(9)	0.0051(7)	0.3969(9)	0.008(2)	0.561(3)	0.001(2)	0.396(2)	0.006(4)	
O(10) ^g	—	—	—	—	—	—	—	—	0.052(3)	0.744(1)	0.373(2)	0.012(3)	

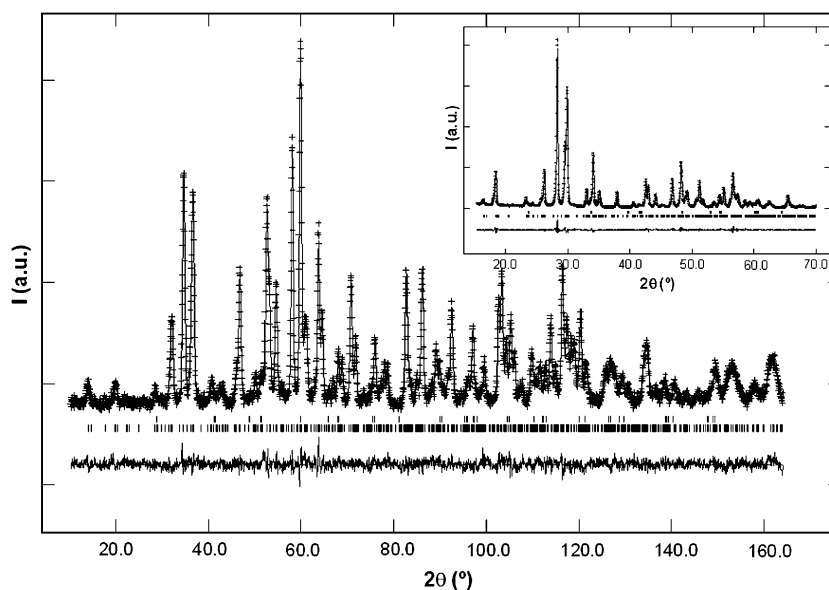
^aAll atoms are located at the general position 4c, Wyckoff notation.^bAll atoms are located at the general position 4e, Wyckoff notation.^cSXRPD data refinement.^dJoint LXRPD and NPD refinement.^e*M* = Al/Ge with occupation factors: Al(1) = 0.46 (1), Ge(1) = 0.54 for $\text{GdGe}_{1.0}$ and Al(1) = 0.63(4), Ge(1) = 0.37, Al(2) = 0.82(4), Ge(2) = 0.18 for $\text{NdGe}_{0.5}$.^fNominal occupation factors for O(3) is 0.75 for $\text{GdGe}_{1.0}$.^gOccupation factors for O(5) and O(10) are 0.52(4) and 0.81(4), respectively, for $\text{NdGe}_{0.5}$.

Fig. 5. Observed (crosses), calculated (full line) and difference (bottom) NPD Rietveld patterns ($\lambda = 1.89 \text{ Å}$) for $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ at RT. The vertical bars are the allowed Bragg reflections. The inset shows a selected region ($15\text{--}70^\circ/2\theta$) of the LXRPD Rietveld patterns ($\lambda = 1.54 \text{ Å}$) for the same composition.

to the morphology of the crystallites plus some lack of oxygen ordering in the crystals, which has recently been pointed out [24]. The final refined atomic parameters are given in Table 3 and bond distances and selected bond angles are given in the supplementary material in Tables S1

and S2. The Rietveld plot of the synchrotron X-ray data is displayed in Fig. 7.

The volume thermal expansion coefficient for $\text{NdGe}_{0.2}$ and $\text{NdGe}_{0.6}$ samples, derived from high-resolution LXRPD data taken each 100 K, was $\alpha_v = 16.0(4) \times 10^{-6}$

and $20.2(7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively [α_v is defined as m/n for the $V(T) = n + mT(\text{K})$ linear fitting]. Under the isotropic thermal expansion approximation, the linear expansion coefficient, β_{calc} , can be derived as $\beta_{\text{calc}} = \alpha_v/3$ being $5.3(1) \times 10^{-6}$ and $6.7(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for $\text{NdGe}_{0.2}$ and $\text{NdGe}_{0.6}$, respectively.

3.4. Sintering conditions and impedance study

The sintering conditions for the pellets of GdGe_x series at 1773 K led to dense specimens with compactions ranging between 96% and 99% of the theoretical value (taking into account the pellets mass, volume and the crystallographic

density). Fig. 8a shows a SEM micrograph for $\text{GdGe}_{1.0}$ sintered pellet, showing the microstructure with average grain size ranging between 1 and $2 \mu\text{m}$ and low porosity. However, it can be observed that some grains are not well interconnected. No indications of liquid phase formation or phase segregations at the grain boundary were found in any studied samples. Additionally, no contamination due to the ball-milling process was detected in the sintered pellets. On the other hand, the limited thermal stability range for NdGe_x series resulted in porous samples. The pellets density values are $\sim 65\%$, at the highest possible sintering temperature 1273 K, which are low for an accurate measurements of ionic conductivities. Successive grinds were carried out in a vibratory ball mill for 20 min at 15 Hz to improve the compactions at 1273 K without success. Fig. 8b shows a SEM micrograph for $\text{NdGe}_{0.5}$ sintered pellet, where large pores are observed. The porosity makes difficult to estimate the corresponding

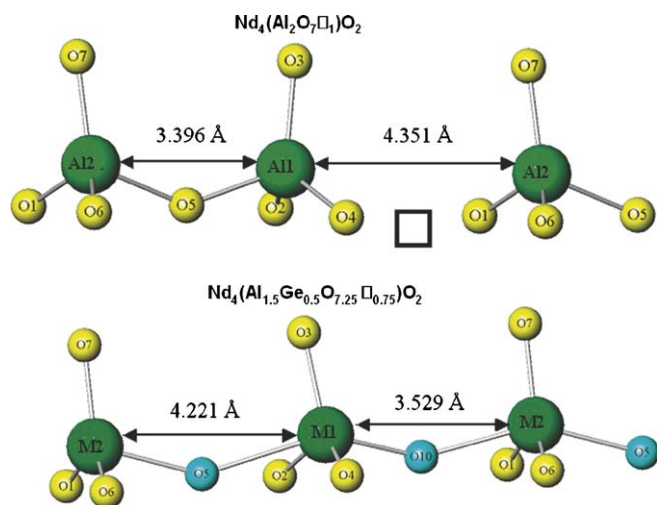


Fig. 6. Ball and stick view of (bottom) tetrahedral condensed digallate groups for $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7)\text{O}_2$ showing the vacant oxide site; (top) distorted trigonal-bipyramid gallate chains for $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ highlighting the O(5) and O(10) partial occupied sites.

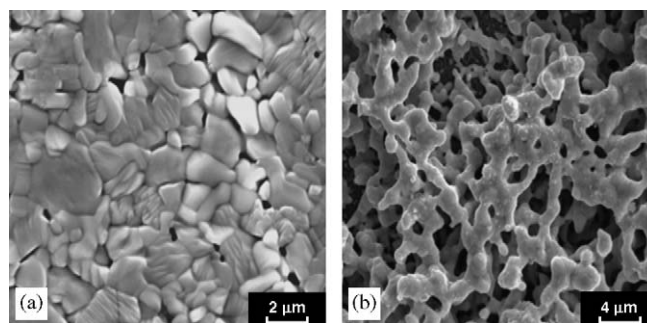


Fig. 8. SEM micrographs of polished and thermally etched surfaces of the sintered pellets for (a) $\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.0}\text{Ge}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ and (b) $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$.

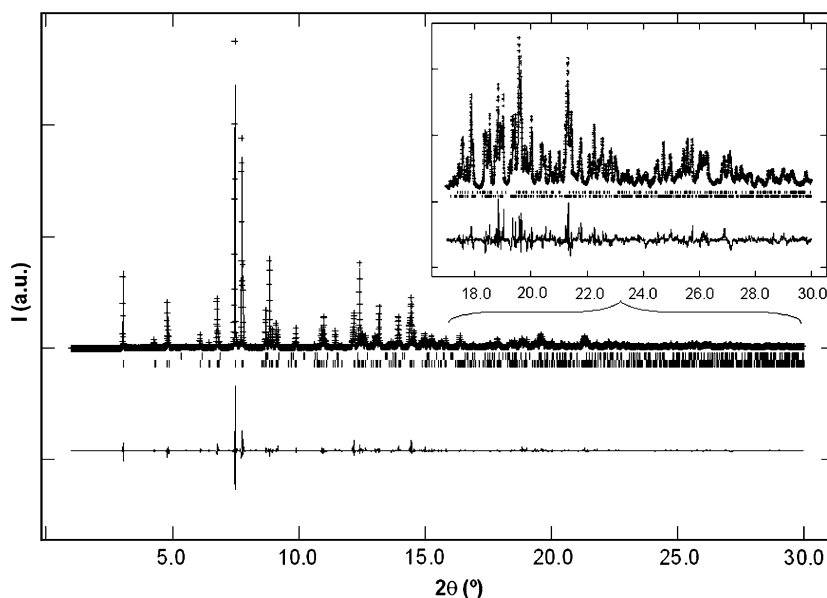


Fig. 9. Observed (crosses), calculated (full line) and difference (bottom) RT-SXRPD patterns ($\lambda = 0.40 \text{ \AA}$) for $\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.0}\text{Ge}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$. The vertical bars are the allowed Bragg reflections. The inset shows an enlarged view of the high angle region.

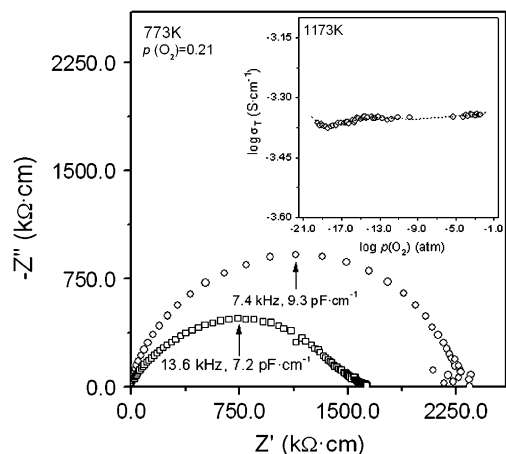


Fig. 9. Complex impedance spectra for $\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.0}\text{Ge}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ (\circ) and $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ (\square) at 773 K in air. Frequencies and capacitances are highlighted for selected frequency data. The inset shows overall conductivity at 1173 K as a function of oxygen partial pressure for $\text{Gd}_4\text{Ge}_{1.0}$ sample. The dashed line is a guide to the eyes.

grain sizes, although the material has good connectivity between the microparticles.

Representative impedance data for one composition of each series, $\text{GdGe}_{1.0}$ and $\text{NdGe}_{0.5}$, at 773 K are shown as impedance complex plane plots in Fig. 9; similar plots were obtained for all compositions. For $\text{GdGe}_{1.0}$, an almost non-deformed semicircle is observed with an associated capacitance at the maximum of 9.3 pF cm^{-1} . For $\text{NdGe}_{0.5}$, a set of overlapped semicircles can be observed. This set of semicircles indicates that at least two different contributions due to grain interior (bulk) and internal interfaces (grain boundary and porosity) are present. Lower frequency processes are observed at high temperature in the form of a well-developed spike, with an associated capacitance of $0.031 \mu\text{F cm}^{-1}$ at 20 Hz and 1173 K for $\text{GdGe}_{1.0}$ (not shown). From these data, it may be concluded that the samples show principally ionic conductivity as previously reported for related cuspidine materials [22–25].

To investigate the electrical microstructure of the pellets is useful to analyse the spectroscopic plots ($-Z''/M''$ vs. $\log f$) for the same impedance data since it allows determining whether the overall pellet resistances represent the bulk resistance of the grains or were influenced by grain boundary effects. Spectroscopic plots for $\text{GdGe}_{1.0}$ (Fig. 10a) have the maxima of both curves quite close (less than one order of magnitude in frequency) which indicates that the impedance peak is associated with the same RC element responsible of the modulus peak, however the associated capacitances (8.4 pF cm^{-1} for M'' and 9.3 pF cm^{-1} for Z'') are somewhat larger than those expected for a homogeneous bulk value ($\sim 2 \text{ pF cm}^{-1}$ is expected assuming a typical high-frequency permittivity ϵ' of 10–20). Furthermore, the M'' peak shows a shoulder at high frequencies that corresponds to a more conductive element. This relaxation is not well defined at low

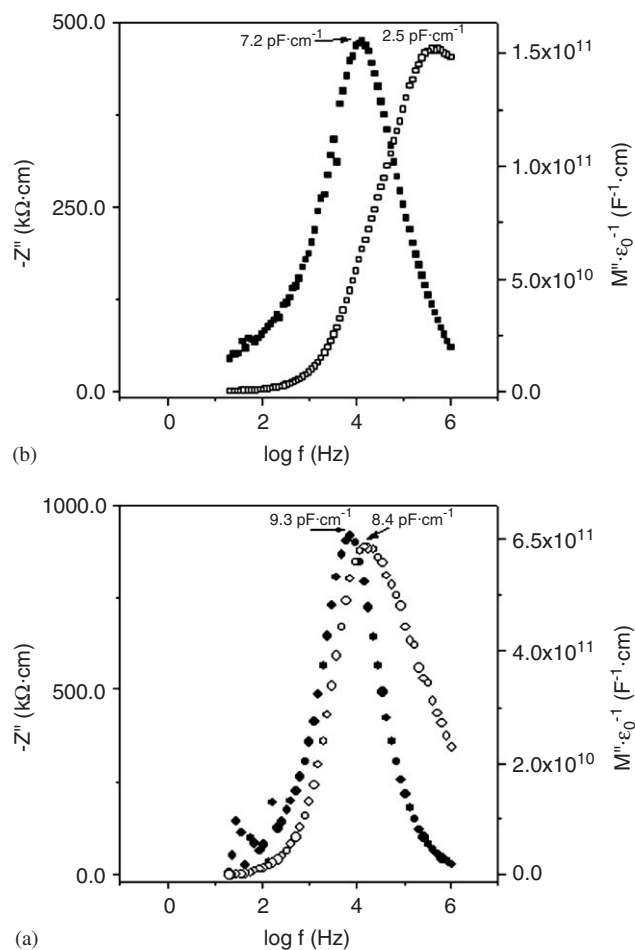


Fig. 10. Spectroscopic plots at 773 K of $-Z''$ (close points) and M'' (open points) vs. $\log f$ for (a) $\text{Gd}_4(\text{Al}_{1.0}\text{Ge}_{1.0}\text{O}_{7.5}\square_{0.5})\text{O}_2$ (circles) and (b) $\text{Nd}_4(\text{Al}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{7.25}\square_{0.75})\text{O}_2$ (squares).

temperatures because the data dispersion likely due to the high electrical resistance of the material. To further examine this point, we have plotted the real part of the complex capacitance as a function of frequency (not shown). At low frequencies, the blocking electrode effect can be observed and, at higher frequencies, the curves show a clear relaxation from $\sim 9 \text{ pF}$ toward lower values in the pF range as frequency increases. The relaxation at $\sim 9 \text{ pF}$ is attributed to a very thick grain boundary or constriction resistance at the region of grain–grain contacts that may be observed in the SEM micrograph (Fig. 8a). This component dominates the Z'' spectrum and represents the main part of the total resistance of the samples.

Spectroscopic plots for $\text{NdGe}_{0.5}$ show a large separation between the two maxima of almost two orders of magnitude in frequency (Fig. 10b). The associated capacitance to the M'' maximum (2.5 pF cm^{-1}) is bulk characteristic, meanwhile the associated capacitance of the Z'' maximum (7.2 pF cm^{-1}) can be ascribed to a grain boundary contribution. The Z'' peak is not symmetric and an overlapped shoulder is observed at high frequencies close to the maximum of the M'' peak. It must be noted that the grains in $\text{NdGe}_{0.5}$ are well interconnected, as

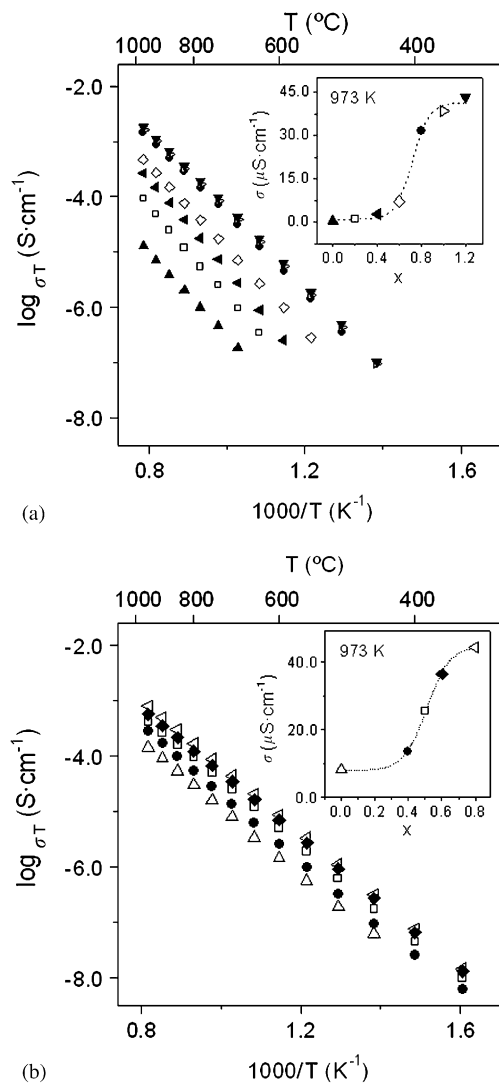


Fig. 11. Arrhenius plots of $\log \sigma_T$ for (a) $\text{Gd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 1.2$) series and (b) $\text{Nd}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$) series. The insets show the variation of the overall conductivity as function of Ge content at 973 K, the dashed line is a guide to the eyes.

revealed by the SEM micrograph (Fig. 8b), which allows the oxide migration through the pellet.

Overall pellet conductivities (σ_T) are obtained from the intercept of the spikes and/or the arcs (low frequency ends) on the Z' -axis, and are given in Figs. 11a and b in the traditional Arrhenius representation. These plots of overall conductivities fall on a set of straight lines without large discontinuities between compositions. For GdGe_x series (Fig. 11a), the calculated activation energies range between 1.49(1) and 1.40(1) eV for $\text{GdGe}_{0.0}$ and $\text{GdGe}_{1.2}$, respectively. For NdGe_x series (Fig. 11b), the activation energies values are very close to 1.19(1) eV for all compositions. The small spreading of these values suggests that the oxide conductivity mechanism does not change along the series. Intermediate activation energies, 1.2–1.3 eV, have been reported for $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ and $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ series [24].

The variation of total conductivity with Ge-content (at 973 K) under static air for GdGe_x and NdGe_x series, are given in the insets of Fig. 11. These values increase with Ge content, likely reaching a maximum for the highest Germanium-loaded materials, $\text{GdGe}_{1.2}$ and $\text{NdGe}_{0.8}$ compositions. The conductivity values for GdGe_x and NdGe_x series at 973 K are given in Tables 1 and 2, respectively. These conductivity values are slightly lower than those previously reported for the $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ series [24] at the same temperature: $3.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ for $\text{Nd}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$. However, the values are not directly comparable because the high porosity of the NdGe_x samples. Furthermore, cuspidine materials with a large cation, i.e. Ga^{3+} , at the tetrahedral site seems to display higher conductivity values compared to those derived from smaller cations like Al^{3+} . The lower volume cell for $\text{Nd}_4(\text{Al}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ (223.96 \AA^3) compared to $\text{Nd}_4(\text{Ga}_2\text{O}_7\square)\text{O}_2$ (231.5 \AA^3) probably reduce the free space for oxygen diffusion and consequently the conductivity decreases.

The ionic conductivity is independent of the oxygen partial pressure, $p(\text{O}_2)$, for a pure ionic conductor. However, the conductivity increases for a mixed ionic–electronic conductor as $p(\text{O}_2)$ increases or decreases, depending on the predominant electronic contribution (p- and n-type, respectively). The conductivity data for $\text{GdGe}_{1.0}$ at 1173 K as a function of $p(\text{O}_2)$ are shown in the inset of Fig. 9. As it can be observed, the conductivity is almost independent of oxygen partial pressure, which suggests pure oxide-ion conduction with negligible electronic contribution within the studied oxygen partial pressure range. In addition, the conductivity of $\text{NdGe}_{0.5}$, which is stable under a constant flow of 5% H_2 –Ar at 1073 K, was also studied as function of $p(\text{O}_2)$, and it also remains constant.

4. Conclusions

Two cuspidine series, $\text{RE}_4(\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ ($\text{RE} = \text{Gd}^{3+}$ and Nd^{3+}), have been prepared as solid solutions up to $x = 1.2$ for Gd^{3+} and 0.8 for Nd^{3+} . The Gd-containing series could be prepared by ceramic method at high temperature, 1673 K, but the Nd-containing phases are not stable at high temperatures and cannot be prepared by standard solid-state reaction route. The Nd series was prepared at much lower temperatures, 1273 K, from freeze-dried precursor method. Neutron and synchrotron powder diffraction data have confirmed the known structural features of the cuspidine framework. The enhancement in the overall oxide conductivity along the two oxy-cuspidine series is two orders of magnitude with negligible electronic contribution. However, the reported oxide conductivity values are somewhat smaller than those previously reported for similar doped oxy-cuspidine-containing Ga^{3+} cations.

Acknowledgments

Financial support from the MAT2003-7483-C2-1 and MAT2004-3856 research grants is acknowledged. ESRF is thanked for the provision of X-ray synchrotron facilities. This work was partially performed at the spallation neutron source SINQ, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland. We thank Dr. Sheptyakov (SINQ) and Dr. Brunelli (ESRF) for help during the neutron and synchrotron experiments, respectively.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jssc.2006.07.009.

References

- [1] R.M. Ormerod, *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 17.
- [2] A.B. Stambouli, E. Traversa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 6 (2002) 433.
- [3] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345.
- [4] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ion.* 83 (1996) 1.
- [5] K.Q. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 357.
- [6] D.P. Fagg, J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, V.V. Kharton, J.R. Frade, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1023.
- [7] T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 244.
- [8] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 3801.
- [9] F. Krok, I. Abrahama, D. Bango, W. Bogusz, J.A.G. Nelstrop, *Solid State Ion.* 111 (1998) 37.
- [10] S.A. Kramer, H.L. Tuller, *Solid State Ion.* 82 (1995) 15.
- [11] H.L. Tuller, *Solid State Ion.* 94 (1997) 63.
- [12] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1801.
- [13] M.S. Islam, J.R. Tolchard, P.R. Slater, *Chem. Commun.* (2003) 1486; J.R. Tolchard, M.S. Islam, P.R. Slater, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1956.
- [14] L. León-Reina, M.C. Martín-Sedeño, E.R. Losilla, A. Cabeza, M. Martínez-Lara, S. Bruque, F.M.B. Marques, D.V. Sheptyakov, M.A.G. Aranda, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2099.
- [15] L. León-Reina, E.R. Losilla, M. Martínez-Lara, S. Bruque, M.A.G. Aranda, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1142.
- [16] L. León-Reina, E.R. Losilla, M. Martínez-Lara, S. Bruque, A. Llobet, D.V. Sheptyakov, M.A.G. Aranda, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2489.
- [17] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Nature* 404 (2000) 856.
- [18] J.A. Collado, M.A.G. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, S. Bruque, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 80.
- [19] D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vázquez, J.C. Ruiz-Morales, J.T.S. Irvine, P. Núñez, *Solid State Ion.* 176 (2005) 1807.
- [20] D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, P. Nuñez, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 638.
- [21] D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, J.C. Ruiz-Morales, J.T.S. Irvine, P. Núñez, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4385.
- [22] O. Joubert, A. Magrez, A. Chesnaud, M.T. Caldes, V. Jayaraman, Y. Piffard, L. Brohan, *Solid State Sci.* 4 (2002) 1413.
- [23] M.C. Martín-Sedeño, E.R. Losilla, L. León-Reina, S. Bruque, D. Marrero-López, P. Núñez, M.A.G. Aranda, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4960.
- [24] A. Chesnaud, O. Joubert, M.T. Caldes, S. Gosh, Y. Piffard, L. Brohan, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5372.
- [25] M.C. Martín-Sedeño, D. Marrero-López, E.R. Losilla, L. León-Reina, S. Bruque, P. Núñez, M.A.G. Aranda, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5989.
- [26] S. Saburi, A. Kawahara, C. Henmi, I. Kusachi, K. Kihara, *Mineral. J.* 8 (1977) 286.
- [27] C.D. Brandle, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1320.
- [28] A.N. Christensen, R.G. Hazell, *Acta Chem. Scand.* 45 (1991) 226.
- [29] H. Yamane, M. Shimada, B.A. Hunter, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 466.
- [30] Th.M. Gesing, R. Uecker, J.C. Buhl, *Z. Kristallogr.* 214 (1999) 431.
- [31] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65.
- [32] A.C. Larson, R.B. von Dreele, GSAS program, Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86748, 1994.
- [33] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.

Supplementary material.

Table S1. RE-O (RE= Gd, Nd) bond lengths (Å) for Gd₄(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5□_{0.5}})O₂, Nd₄(Al₂O_{7□₁})O₂, and Nd₄(Al_{1.5}Ge_{0.5}O_{7.25□_{0.75}})O₂ at RT.

	GdGe _{1.0} ^a	NdGe _{0.0} ^b	NdGe _{0.5} ^b
RE(1)-O(1)	2.433(21)	2.555(8)	2.513(26)
RE(1)-O(1)	2.206(20)	-	-
RE(1)-O(1)	2.366(9)	-	-
RE(1)-O(2)	2.249(15)	2.548(7)	2.473(22)
RE(1)-O(2)	2.712(15)	-	-
RE(1)-O(3)	2.544(14)	2.429(10)	2.528(21)
RE(1)-O(4)	2.342(10)	-	-
RE(1)-O(5)	3.049(10)	2.554(7)	2.788(25)
RE(1)-O(6)	-	2.351(7)	2.374(22)
RE(1)-O(7)	-	2.458(8)	2.489(24)
RE(1)-O(9)	-	2.295(9)	2.293(18)
<RE(1)-O>	2.488	2.456	2.494
RE(2)-O(1)	2.272(10)	2.314(8)	2.394(24)
RE(2)-O(2)	2.412(11)	2.398(7)	2.345(24)
RE(2)-O(3)	2.647(13)	2.354(9)	2.339(19)
RE(2)-O(4)	2.249(24)	2.447(7)	2.429(23)
RE(2)-O(4)	2.461(25)	-	-
RE(2)-O(5)	2.171(19)	-	-
RE(2)-O(5)	2.498(20)	-	-
RE(2)-O(7)	-	2.417(9)	2.316(25)
RE(2)-O(8)	-	2.363(9)	2.359(17)
RE(2)-O(10)	-	-	2.621(17)
<RE(2)-O>	2.387	2.382	2.400
RE(3)-O(2)	-	2.387(7)	2.420(23)
RE(3)-O(3)	-	2.943(9)	2.780(14)
RE(3)-O(4)	-	2.680(7)	2.397(21)
RE(3)-O(5)	-	2.505(7)	2.637(27)
RE(3)-O(6)	-	2.725(8)	2.636(25)
RE(3)-O(8)	-	2.348(10)	2.322(23)
RE(3)-O(9)	-	2.333(9)	2.278(21)
RE(3)-O(9)	-	2.351(10)	2.388(17)
<RE(3)-O>	-	2.534	2.482
RE(4)-O(1)	-	2.487(8)	2.484(25)
RE(4)-O(4)	-	2.366(8)	2.647(20)
RE(4)-O(6)	-	2.421(8)	2.431(24)
RE(4)-O(7)	-	2.784(8)	3.033(15)
RE(4)-O(8)	-	2.371(10)	2.377(20)
RE(4)-O(8)	-	2.427(9)	2.363(16)
RE(4)-O(9)	-	2.402(11)	2.494(21)
RE(4)-O(10)	-	-	2.545(17)
<RE(4)-O>	-	2.465	2.547

^a SXRPD refinement. ^b Joint LXRPD and NPD refinement.

Supplementary material.

Table S2. M-O (M=Al, Ge) bond lengths (Å) and angles (°) for Gd₄(Al_{1.0}Ge_{1.0}O_{7.5}□_{0.5})O₂, Nd₄(Al₂O₇□₁)O₂ and Nd₄(Al_{1.5}Ge_{0.5}O_{7.25}□_{0.75})O₂ at RT.

	GdGe _{1.0} ^a	NdGe _{0.0} ^b	NdGe _{0.5} ^b
M(1)-O(2)	1.713(12)	1.737(10)	1.781(27)
M(1)-O(3)	2.400(20)	1.772(12)	1.690(21)
M(1)-O(3) ^c	1.541(19)	-	-
M(1)-O(4)	1.815(10)	1.714(11)	1.700(27)
M(1)-O(5) ^d	1.745(10)	1.786(12)	1.85(5)
M(1)-O(10) ^d	-	-	2.03(4)
<M(1)-O>	1.843	1.752	1.810
M(2)-O(1)	-	1.791(12)	1.740(29)
M(2)-O(5) ^d	-	1.772(11)	1.75(4)
M(2)-O(6)	-	1.737(11)	1.757(27)
M(2)-O(7)	-	1.729(12)	1.771(23)
M(2)-O(10) ^d	-	-	2.352(26)
<M(2)-O>	-	1.757	1.874
O(2)-M(1)-O(3)	75.7(8)	105.7(6)	104.9(13)
O(2)-M(1)-O(3)	89.1(7)	-	-
O(2)-M(1)-O(4)	105.4(9)	124.7(6)	129.2(14)
O(2)-M(1)-O(5)	123.5(5)	97.4(6)	93.3(14)
O(2)-M(1)-O(10)	-	-	74.3(13)
O(3)-M(1)-O(3)	146.1(8)	-	-
O(3)-M(1)-O(4)	82.7(11)	115.6(7)	125.5(14)
O(3)-M(1)-O(4)	83.6(10)	-	-
O(3)-M(1)-O(5)	121.6(8)	113.0(6)	107.6(18)
O(3)-M(1)-O(5)	92.1(8)	-	-
O(3)-M(1)-O(10)	-	-	99.9(15)
O(4)-M(1)-O(5)	107.6(5)	98.5(5)	78.5(13)
O(4)-M(1)-O(10)	-	-	89.9(13)
O(5)-M(1)-O(10)	-	-	152.0(12)
O(1)-M(2)-O(5)	-	94.4(5)	99.6(14)
O(1)-M(2)-O(6)	-	119.6(7)	125.0(15)
O(1)-M(2)-O(7)	-	104.1(6)	106.5(14)
O(1)-M(2)-O(10)	-	-	68.4(10)
O(5)-M(2)-O(6)	-	98.7(5)	96.7(14)
O(5)-M(2)-O(7)	-	114.5(6)	112.5(14)
O(5)-M(2)-O(10)	-	-	154.1(13)
O(6)-M(2)-O(7)	-	122.3(7)	114.7(13)
O(6)-M(2)-O(10)	-	-	74.3(10)
O(7)-M(2)-O(10)	-	-	93.2(10)
M(1)-O(5)-M(2)	-	145.2(4)	156.3(16)
M(1)-O(10)-M(2)	-	-	148.7(8)
M(1)-O(3)-M(2)	146.1(8)	-	-

^a SXRPD refinement. ^b Joint LXRPD and NPD refinement. ^c Partially occupied site in s.g. P2₁/n11. ^d Partially occupied site in s.g. P12₁/c1.

I. RUTAS SINTÉTICAS ALTERNATIVAS PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SERIES $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ Y $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$.

$\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$.

Para conseguir composiciones monofásicas de estos materiales se llevaron a cabo varias calcinaciones a diferentes temperaturas, se utilizaron productos de partida más reactivos (SiO_2 FUMED 380 m^2/g) y se prepararon varias composiciones por el método de liofilización. En la figura I.1 se muestran los difractogramas de rayos-X de laboratorio para la composición $\text{Si}_{0.4}$ después de cada uno de los tratamientos.

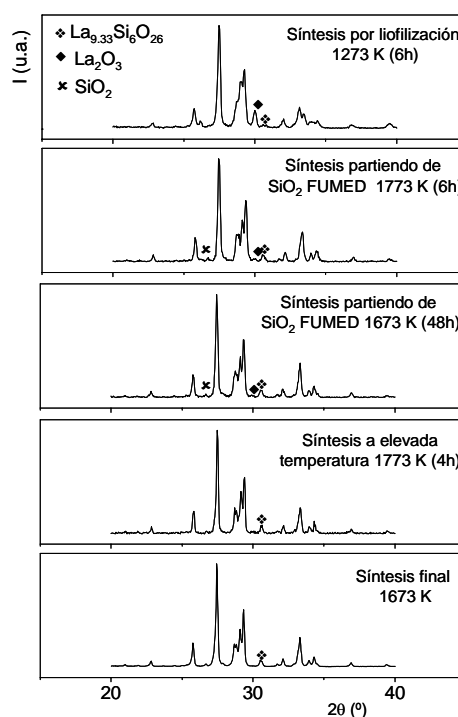
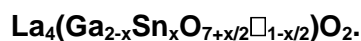


Figura I.1. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$ preparada por el método cerámico, por liofilización y a partir de productos más reactivos (SiO_2 FUMED). La muestra se sometió a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación tras el tratamiento a 1373 K durante 12h. En la figura se muestran los picos principales de las fases secundarias.

(1) A temperaturas superiores a la de síntesis, 1773 K durante 4h, aparece la fase $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

(2) El uso de SiO_2 FUMED como producto de partida y temperatura/tiempo de síntesis 1673 K/48 h no mejora significativamente los resultados, observándose la presencia de SiO_2 , La_2O_3 y $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ como fases secundarias. Un aumento de la temperatura de calcinación, 1773 K 6h, no afecta notablemente al aspecto del difractograma.

(3) La síntesis por liofilización¹ muestra que los resultados obtenidos no mejoran con respecto a la síntesis cerámica apareciendo La_2O_3 libre y $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ como fases secundarias.



Para la serie Sn_x sólo se llevó a cabo una calcinación adicional a la misma temperatura de síntesis y durante un tiempo prolongado de 48 h. En la figura I.2 se muestran los difractogramas de rayos-X de laboratorio para las composiciones $\text{Sn}_{0.2}$ y $\text{Sn}_{0.4}$ obtenidos después del tratamiento térmico. Como se observa, el calentamiento no cambia significativamente el aspecto del difractograma respecto al obtenido después de la primera calcinación.

¹ La síntesis se llevó a cabo partiendo de los reactivos: La_2O_3 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$. El procedimiento seguido fue el mismo que el descrito en la sección 7.1.2. El producto liofilizado se calcinó progresivamente hasta una temperatura de 1273 K.

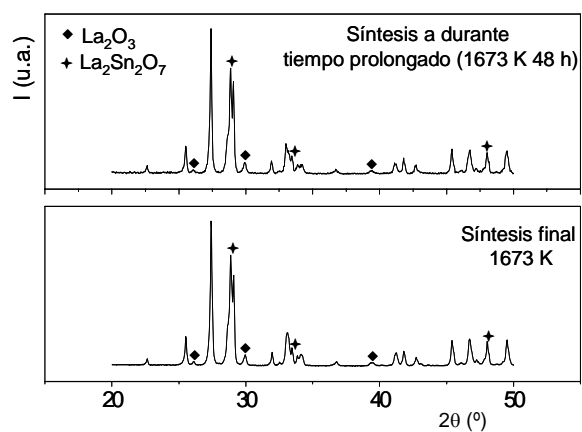
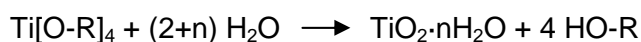


Figura I.2. Difractogramas de rayos-X de laboratorio de $\text{La}_4(\text{Ga}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{7.2}\square_{0.8})\text{O}_2$ preparada por síntesis cerámica y sometida a un tiempo de calcinación prolongado (48 h) tras el tratamiento a 1373 K durante 12h. En la figura también se muestran los picos principales de las fases secundarias.

II. PREPARACIÓN DEL TiO₂ ACTIVADO.

El óxido de titanio activado se preparó mediante una hidrólisis lenta de una disolución alcohólica preparada a partir del isopróxido de titanio comercial: Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (ABCR, 97%). En primer lugar, se diluyeron 50 mL del reactivo en 50 mL de disolvente¹. A la disolución obtenida se le añadió gota a gota, muy lentamente² y con agitación constante, 80 mL de una disolución 3:1 de isopropanol/agua en una proporción molar doble de la necesaria teóricamente en H₂O:



Una vez añadida toda la disolución, la suspensión se mantuvo en agitación durante toda una noche para asegurar una buena homogenización y completar el proceso de hidrólisis. La suspensión blanca obtenida se lavó numerosas veces con agua, primero por decantación³ y después por centrifugación hasta la completa eliminación de los residuos orgánicos. A continuación, el sólido blanco se lavó dos veces con acetona y se secó en una estufa a 333 K durante una noche y, finalmente, a 573 K durante 24 horas⁴. Para calcular el grado de hidratación se realizó una pérdida de peso en aire estático utilizando tres réplicas de ~0.5 g de muestra que se calcinaron en crisoles de Pt a 1273 K durante 12 h⁵. El grado de hidratación se obtuvo promediando las tres diferencias de peso, resultando ser del orden de un 3%.

¹ Isopropanol.

² Esta operación se llevó a cabo aproximadamente en dos horas. Es importante realizar la hidrólisis muy lentamente para que el tamaño de partícula obtenido sea lo más pequeño posible.

³ Se utilizó un volumen aproximado de 800 mL de agua en cada operación. A medida que se realizaban los lavados, el proceso de decantación era más lento y el olor a disolvente iba desapareciendo.

⁴ Transcurrido este tiempo el difractograma de rayos-X mostró que el material era un sólido amorfo y el espectro de IR descartó la presencia de restos orgánicos.

⁵ El enfriamiento se llevó a cabo en el interior del horno hasta una temperatura aproximada de 973 K. A continuación se introdujo en un desecador con P₂O₅ y KOH como desecantes para evitar la adsorción de H₂O y CO₂, respectivamente.