



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE MATERIALES TIPO COLUMBITA Y TRI- RUTILOS $ANb_{2-x}Ta_xO_6$ (A=Ni y Mn) Y DE ALGUNOS DERIVADOS SUSTITUIDOS-Ti

Autora

Mar López Blanco

Directores

Flaviano García Alvarado

Ulises Amador Elizondo

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA

Leganés, Febrero de 2011

TESIS DOCTORAL

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE MATERIALES TIPO COLUMBITA, TRI-RUTILOS $ANb_{2-x}Ta_xO_6$ (A=Ni y Mn) Y DE ALGUNOS DERIVADOS SUSTITUIDOS-Ti

Autora: Mar López Blanco

Directores: Flaviano García Alvarado
Ulises Amador Elizondo

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, Febrero de 2011

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el grupo de Química del Estado Sólido y de los Materiales del Departamento de Química en la Universidad CEU San Pablo, en el marco de los siguientes proyectos de investigación:

- PROYECTO COORDINADO: "NUEVOS MATERIALES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE Y BATERÍAS DE LITIO". Entidad financiadora: MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN (MAT2004-03070-C05).
- PROYECTO COORDINADO: "NUEVOS MATERIALES PARA DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS: ELECTRODOS Y ELECTROLITOS PARA BATERIAS RECARGABLES DE LITIO Y PILAS DE COMBUSTIBLE". Entidad financiadora: MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN (MAT2007-64486-C07-01).
- PROYECTO COORDINADO: "MATERIALES PARA LA ENERGÍA Y RELACIONADOS". Entidad financiadora: COMUNIDAD DE MADRID (S2009/PPQ-1629).

Asimismo, parte de los resultados presentados en esta Tesis se han desarrollado en el St_Andrews Centre for Advanced Materials en colaboración con el Prof. Dr. John T.S. Irvine. La realización de los correspondientes experimentos ha tenido lugar durante dos estancias predoctorales en dicho centro con duración total de 22 semanas, financiadas por una ayuda para estancias breves del Ministerio de Ciencia e Innovación y una beca de la Fundación CEU San Pablo a la movilidad de investigadores.

La autora agradece a las entidades financiadoras de los proyectos citados el haber hecho posible la realización del trabajo que aquí se presenta, así como al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Comisión Europea (a través de los fondos FEDER) por la beca de formación de personal investigador (FPI) de la que se ha beneficiado a lo largo del desarrollo de esta Tesis.

DEDICATORIA

A mis padres y hermano por estar siempre ahí.

A Paco, que ha sido un gran apoyo durante estos años.

AGRADECIMIENTOS

La realización de esta Tesis Doctoral ha supuesto un reto tanto en mi vida profesional como en mi vida personal. Reto al que he podido enfrentarme gracias a la ayuda de muchas personas que, de un modo u otro, han influenciado positivamente en mi trabajo,

Quisiera agradecer a mis dos directores de Tesis, Dr. Flaviano García y Dr. Ulises Amador, la confianza que han depositado en mí y la oportunidad que me han brindado para la realización de esta tesis doctoral, aportando su gran experiencia profesional y su inestimable apoyo personal.

Al profesor John T.S. Irvine del Centre for Advanced Materials de la University of St. Andrews (UK) por recibirme en su laboratorio durante 22 semanas y por su inestimable ayuda en la caracterización eléctrica de materiales. Asimismo, a los profesores y compañeros que me ayudaron durante mi estancia.

Quiero agradecer también, a los profesores Alois Kuhn, Maite Azcondo, Mercedes Yuste, y a todos los miembros del departamento de Química de la Universidad CEU San Pablo, por su ayuda y por todas las atenciones y excelente disposición que han tenido conmigo. Así, también a todo el personal, tanto técnico como investigador de la universidad CEU San Pablo, que en algún momento me han prestado ayuda y consejo para que el trajín diario sea más llevadero.

De la Universidad Carlos III de Madrid, quiero agradecer muy sinceramente a Alejandro Várez su apoyo como “enlace” con dicha universidad y el haber aceptado tan amablemente la tutela de esta tesis. Así también a M^a Eugenia, Cristina, Jesús Gutiérrez por vuestra amabilidad y por facilitarme los medios necesarios para llevarlo a cabo.

De la Universidad Complutense de Madrid, al personal de la “Unidad de Difracción de Rayos-X” y del Centro de Microscopía Electrónica "Luis, Juan Luis, Ana Vicente, Eugenio y Esteban", por su ayuda en la realización de

diversas medidas. A Julio Romero por las medidas de susceptibilidad magnética y por haberme dado, valiosos consejos para su interpretación. Muchas gracias por el tiempo dedicado.

Mención especial merecen mis compañeros de grupo en el laboratorio: Juan Carlos “por estar vivo y su libro”, Zuri “por ser risueña“, Helen “por llorar cuando quiere reír”, Ana “por no ser la típica polaca”, Kamel “por el buen ambiente” y Uli “mi Rey”, con los que he pasado muy buenos momentos durante estos años, tanto durante el trabajo, como en nuestras charlas durante el “coffee time”, tantas veces han tenido que escucharme y aguantarme. A todos ellos gracias por soportarme, por su ayuda y consejos en todo momento. Gracias por vuestra amistad y vuestro gran sentido del humor.

Al grupo de los analíticos que compartimos tantas aventuras y experiencias juntos, quienes siempre me han enseñado algo.

Muchas gracias a mis grandes amigas, Marga, Rocio, (“uf, nuestras famosas quedadas, ☺”), porque siempre han sabido estar ahí para apoyarme y hacerme sentir bien en los momentos en que no parecía estarlo tanto.

Agradecer también a mis amigos, Felipe, Noelia, E.Arroyo, Paqui, Maxi, Raúl, Miguel Ángel, Jorge, mis amigos salmantinos (“por darlo todo”). Gracias, chicos, por haber estado ahí y por vuestra amistad. Aunque últimamente he estado un poco ausente, vuestra amistad siempre ha estado presente.

Quiero agradecer también la buena relación que me han brindado mis compañeros de la USAL: César, Juan, Angel, y Quino. Gracias, por haberme permitido formar parte del grupo.

Agradecer por último, a la Dra. Blanca Casal, a la Dra. Pilar Aranda y al Dr. E. Ruiz-Hitzky, por su ayuda y buenas maneras, todo un ejemplo a seguir.

ÍNDICE

ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	7
AGRADECIMIENTOS	11
ÍNDICE	15
SIMBOLOS, ABREVIATURAS Y SIGLAS, REACTIVOS Y DISOLVENTES	21
MOTIVACIÓN Y DESARROLLO DEL TRABAJO	27

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN A LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	35
1.1. FUNDAMENTOS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	38
1.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE	39
1.2.1. Pilas de combustible alcalinas (AFC)	40
1.2.2. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC)	40
1.2.3. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	41
1.2.4. Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC)	41
1.2.5. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)	43
1.2.5.1. Termodinámica: eficiencia de una pila de combustible	45
1.2.5.2. Componentes	47
1.2.5.3. Configuraciones	50
1.2.6. Otros tipos de pilas	54
1.2.6.1. Pilas de Combustible de uso Directo con Metanol (DMFC)	54
1.2.6.2. Pilas de combustible Regenerativas (RFC)	54
1.3. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	55
1.4. APLICACIONES ACTUALES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE	58
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

CAPÍTULO 2

2. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DEL SISTEMA $A^{2+}B_2^{5+}O_6$ (A= metal 3d; B= Nb o Ta)	67
2.1. ESTRUCTURA COLUMBITA	69
2.2. ESTRUCTURA TRI-RUTILO	73
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

CAPÍTULO 3

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES	85
3.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	85
3.1.1. Síntesis por método cerámico	85
3.1.2. Métodos de sol-gel	88
3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TÉRMICA	90
3.2.1. Difracción de rayos-X (XRD)	90
3.2.1.1. Método Rietveld	91
3.2.1.2. Procedimiento experimental	92
3.2.2. Microscopía electrónica	94
3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	95
3.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	99
3.2.3. Análisis térmico	100
3.2.3.1. Medidas termogravimétricas (TG/DTA)	100
3.2.3.2. Análisis con balanza Cahn	102
3.3. PREPARACIÓN DE PASTILLAS	103
3.3.1. Molienda	103
3.3.2. Conformado de las muestras en verde	104
3.3.3. Sinterización	106
3.3.4. Condiciones de Reducción	109
3.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	109
3.4.1. Medidas eléctricas de corriente continua (DC). Método de 4-puntas	110
3.4.2. Medidas eléctricas en corriente alterna (AC). Espectroscopia de Impedancia eléctrica (EIS)	111
3.4.2.1. Principios básicos de la técnica	112
3.4.2.2. Transformada de Kramers-Kronig (K-K)	113
3.4.2.3. Interpretación por circuitos equivalentes	115
3.4.2.4. Modelo físico: "Brick Layer Model o BLM"	119
3.4.2.5. Diagramas de Nyquist	121
3.4.2.6. Conductividad y energía de activación	123
3.4.2.7. Diseño experimental y proceso de medidas de EIS	124
3.4.3. Medida de la conductividad en función de la pO_2	127
3.4.3.1. Diseño experimental y proceso de medida de la conductividad en función de la pO_2	129
3.4.4. Método de polarización de electrodos <i>Ion-Blocking</i>	133
3.4.4.1. Fundamentos básicos <i>Ion-Blocking</i>	133
3.4.4.2. Diseño experimental y proceso de medidas de <i>Ion-Blocking</i>	136
3.5. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	138
3.5.1. Susceptibilidad magnética	138
3.5.2. Ley de Curie	139
3.5.3. Ordenamiento magnético	140
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

CAPÍTULO 4

4. NiNb_{2-x}Ta_xO₆ (0 ≤ x ≤ 2) Y ALGUNOS DERIVADOS SUSTITUIDOS-Ti	149
4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	150
4.1.1. Síntesis por método cerámico	150
4.1.2. Caracterización estructural	151
4.2. REDUCCIÓN DE LOS MATERIALES	164
4.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	165
4.3.1. Análisis termogravimétrico (ATD/TG)	165
4.3.2. Análisis termogravimétrico con una termobalanza Cahn de alta precisión	166
4.4. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA	171
4.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	172
4.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	175
4.6. PROPIEDADES MAGNÉTICAS	181
4.7. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	184
4.7.1. Espectroscopia de Impedancia	185
4.7.1.1. Comportamiento de la serie NiNb _{2-x} Ta _x O ₆ (0 ≤ x ≤ 0.25)	185
4.7.1.2. Comportamiento de la serie NiNb _{2-x} Ta _x O ₆ (1 ≤ x ≤ 2)	190
4.7.1.3. Comportamiento de la serie NiNb _{0.25} Ta _{1.75-y} Ti _y O _{6-δ} (y ≤ 0.30)	196
4.7.2. Conductividad electrónica	200
4.7.2.1. Medidas de Ion-Blocking de NiNb _{0.25} Ta _{1.75-y} Ti _y O _{6-δ} (y ≤ 0.30)	201
4.8. CONCLUSIONES	208
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	210

CAPÍTULO 5

5. MnNb_{2-x}Ta_xO₆ (0 ≤ x ≤ 2) - MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-δ} (0 ≤ x ≤ 1.5)	215
5.1. SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL	216
5.1.1. Síntesis por método cerámico	216
5.1.1.1. Análisis estructural	217
5.1.2. Síntesis por método de Pechini	223
5.1.1.2. Análisis estructural	225
5.2. REDUCCIÓN Y ANÁLISIS TÉRMICO	226
5.2.1. Síntesis de la serie MnNb _{2-x} Ta _x O _{6-δ} (0 ≤ x ≤ 1.5)	226
5.2.2. Análisis estructural	226
5.2.3. Análisis termogravimétrico	234
5.3. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA	236
5.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	237
5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	239
5.5. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	244

5.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	252
5.6.1. Espectroscopia de Impedancia	252
5.6.1.1. Comportamiento de la serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ ($0 \leq x \leq 2$)	253
5.6.1.2. Comportamiento de la serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$)	261
5.6.1.3. Conductividad total	269
5.6.2. Conductividad en función de la presión parcial de oxígeno	271
5.7. CONCLUSIONES	277
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	280

CAPÍTULO 6

6. $MnNb_{2-x}Ta_{x-y}Ti_yO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y \leq 0.30$ con $x \geq y$)	283
6.1. MUESTRAS PREPARADAS AL AIRE: SINTESIS, ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	285
6.1.1. Síntesis por método cerámico	285
6.1.2. Análisis estructural	285
6.1.3. Análisis termogravimétrico	299
6.2. MUESTRAS PREPARADAS EN ATMOSFERA REDUCTORA: SINTESIS, ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	309
6.2.1. Síntesis por método cerámico	309
6.2.2. Análisis estructural	310
6.2.3. Análisis termogravimétrico	316
6.3. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA	319
6.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	320
6.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	323
6.5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS	326
6.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	330
6.6.1. Espectroscopia de Impedancia	330
6.6.1.1. Comportamiento de la serie preparada en aire	331
6.6.1.2. Comportamiento de la serie preparada en atmósfera reductora	340
6.6.2. Conductividad electrónica	349
6.6.2.1. Medidas de <i>Ion-Blocking</i>	350
6.7. CONCLUSIONES	355
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	357

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSIONES GENERALES	361
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	369

SIMBOLOS

ABREVIATURAS Y SIGLAS

REACTIVOS Y DISOLVENTES

SIMBOLOS

A	Área de la pastilla, de las placas, de los electrodos (cm^2).
$\Delta G, H$	Energía libre de Gibbs, entalpía, (KJ/mol).
C	Constante de Curie, ($\text{emu}\cdot\text{K}/\text{mol}$).
C_i	Capacidad del proceso i (b, B: bulk; gb, GB: grain Boundary; e, E: electrode). ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$).
ρ	Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).
d_g, δ_{gb}	Arista de los granos y espesor bordes de grano.
E_a	Energía de activación, (eV).
V	Potencial generado por una pila de combustible, (V).
V_0	Potencial de Nernst, (V).
f_{\max}	Frecuencia de los máximos del espectro de impedancia, (s^{-1} , Hz).
$\epsilon_{0,r}$	Permitividad del vacío, del medio entre las placas.
F	Constante de Faraday, $96.485 (\text{C}\cdot\text{mol}^{-1})$.
g	Factor "g" giromagnético, (2.00023).
k_B	Constante de Boltzman, ($8.617\times 10^{-5} \text{ eV/K}$).
L	Espesor de la pastilla, distancia entre las placas (cm).
N_A	Número de Avogadro, ($6.02214179(30)\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
n	Exponente que indica el grado de desviación ideal del comportamiento puro del capacitor.
n	Coefficiente que indica el tipo de dependencia de la σ_e con la pO_2 .
n_e	Número de electrones desapareados.
θ	Constante de Weiss, (K).
pO_2^*	Presión parcial de oxígeno del aire, (0.21 atm).
R	Constante universal de los gases, ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
R_{jig}	Resistencia del dispositivo de medida, (ohm).
R_i	Resistencia del proceso i (b, B: bulk; gb, GB: grain Boundary; e, E: electrode), (Ω).
S	Valor absoluto del número cuántico correspondiente al espín.
$t_{i,e}$	Número de transporte iónico, electrónico.
T	Temperatura absoluta, (K).
$T_{C,N}$	Temperatura de Curie, de Néel, (K).
τ	Tiempo de relajación del proceso.
Z', Z''	Parte real, imaginaria de la impedancia, (ohm).
Z	Módulo de la impedancia, (ohm).
η	Eficiencia térmica de la pila de combustible.
μ_{ef}	Momentos magnéticos efectivos a temperatura ambiente, (μ_B).
η_{termo}	Eficiencia termodinámica de la pila de combustible.
σ	Conductividad, ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) o ($\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
σ_0	Factor pre-exponencial.
$\sigma_{t,i,e}$	Conductividad total, iónica, electrónica, ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) o ($\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
$\sigma_{p,n}$	Conductividad electrónica <i>tipo-p</i> y <i>tipo-n</i> .
ρ_i	Resistividad, (ohm/cm).
ω_i	Frecuencia de relajación angular, (s^{-1} o Hz).
χ_m	Susceptibilidad magnética molar, (emu/mol).
χ_0	Paramagnetismo independiente de la temperatura (<i>TIP</i>), (emu/mol).

ABREVIATURAS Y SIGLAS

AC	Corriente alterna.
AFC	Pilas de combustible alcalinas.
APU	Unidad auxiliar de potencia.
BLM	Modelo de bloques "Brick Layer Model".
BIMEVOX	$\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-\delta}$.
BSCF	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.
CPE	Elemento constante de fase.
DC	Corriente continua.
DMFC	Pilas de combustible de uso directo de metanol.
DTA	Análisis térmico diferencial.
EDS	Espectroscopía de energía dispersada.
EIS	Espectroscopía de impedancia.
GEP	Generación eléctrica portátil.
GEE	Generación eléctrica estacionaria.
GCE	Generación combinada eléctrica y calor (del inglés CHP).
HHV	Poder Calorífico Superior.
IC	Índice de coordinación.
IT-SOFC	Pilas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia.
LAMOX	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.
LSCM	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.
MCFC	Pilas de combustible de carbonato fundido.
MFC	Controladores de flujo másico.
MIEC	Conductor mixto iónico-electrónico.
Ni-YSZ	Cermet de níquel e YSZ.
NPD	Difracción de neutrones de polvo.
PAFC	Pilas de combustible de ácido fosfórico.
PEMFC	Pilas de Combustible de membrana polimérica.
PMN	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.
Pyrex	Vidreo de silicato con los siguientes óxidos en composición:
(VTR-100)	SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO (>8%), Na_2O (2-8%) y K_2O (<2%).
PVA	Disolución saturada de polivinilalcohol en agua, al 4%, (aglutinante).
RFC	Pilas de combustible regenerativas.
SAED	Difracción de electrones.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
SOFC	Pilas de combustible de óxidos sólidos.
SSZ	ZrO_2 estabilizado en su forma cúbica con Sc_2O_3 .
STEM	Microscopía electrónica de barrido y transmisión.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
TG	Termogravimetría.
UPS	Suministro ininterrumpido de energía.
YSZ	ZrO_2 estabilizado en su forma cúbica con Y_2O_3 (generalmente 8%mol Y).
XRD	Difracción de Rayos-X.

REACTIVOS Y DISOLVENTES

C₃H₆O	Acetona.
C₆H₈O₇	Ácido cítrico.
C₂H₆O	Etanol absoluto.
C₂H₆O₂	Etilén-glicol
H₂O	Agua.
H₂O₂	Agua oxigenada.
MnCO₃	Carbonato de manganeso (II).
NbCl₅	Cloruro de Niobio (V).
Nb₂O₅	Óxido de niobio (V).
Ni(NO₃)₂.nH₂O	Nitrato de níquel hidratado.
Ta₂O₅	Óxido de tántalo (V).
Ti₂O₂	Óxido de titanio (IV), anatasa.

MOTIVACIÓN Y DESARROLLO DEL TRABAJO

Este trabajo comenzó dentro de una nueva línea de investigación en la Universidad CEU San Pablo, en el campo de la síntesis y caracterización estructural de materiales basados en óxidos mixtos, con propiedades eléctricas interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico. Durante el transcurso de este trabajo se han ido instalando y puesto a diversas técnicas eléctricas (Espectroscopia de Impedancia, medidas de *Ion-Blocking*), y actualmente se está montando una celda para hacer medidas de conductividad a presión variable de oxígeno. Es por ello que no todas las muestras se han analizado por todas las técnicas disponibles a término sino por las disponibles en cada momento.

Debemos mencionar que la síntesis y caracterización de todos los materiales que se presentan en este trabajo se realizaron íntegramente en la Universidad CEU San Pablo. Para las medidas de susceptibilidad magnética se ha empleado un magnetómetro tipo SQUID de la Universidad Complutense de Madrid, para la caracterización microestructural se emplearon equipos pertenecientes al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid y las medidas de conductividad en función del pO_2 que se presentan para el sistema $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) se realizaron durante una breve estancia en la Universidad de St Andrews.

La estructura de la memoria presentada está constituida por 6 capítulos, además de las correspondientes conclusiones finales extraídas de este trabajo de investigación, que se recogen en el capítulo séptimo.

En el **Capítulo 1** se ha procedido a introducir los aspectos básicos del funcionamiento y desarrollo de las pilas de combustible, destacando aquellas que trabajan con un electrolito de óxido sólido (SOFC), en el que la búsqueda de nuevos materiales está cobrando gran interés industrial y científico.

En el **Capítulo 2** se realiza una breve descripción de las características estructurales de materiales con estructura tipo columbita y tri-rutilo, de estequiometría AB_2O_6 , objeto de estudio en este trabajo. La elección de este tipo de materiales se basa en una serie de características que hicieron interesante su estudio:

- Las estructuras columbita y tri-rutilo permiten alojar en las posiciones A y B un enorme número de cationes diferentes, haciendo posible una amplia variedad de composiciones que abren la puerta a una rica química y la eventual aparición de conducción electrónica (bien *tipo-p* o *n*) en función de la composición actual del material.
- En general, la capacidad de un óxido para actuar como conductor iónico de oxígeno está relacionada con la facilidad de crear vacantes de oxígeno o para alojar intersticiales. En este sentido las estructuras tipo columbita y tri-rutilo suponen un reto, ya que como veremos, los octaedros $MO_{6/2}$ comparten aristas (de modo que cada oxígeno esté coordinado a tres cationes metálicos), lo que hace más difícil la creación de vacantes que en estructuras con sólo compartición de vértices (por ejemplo existe un gran número de perovskitas que presentan conducción iónica por óxido). Sin embargo existe algún precedente de columbitas con vacantes en la subestructura aniónica [1, 2].

- Los estudios de conductividad iónica sobre materiales en los que las vacantes oxígeno se encuentran en octaedros del tipo mencionado son escasos.
- En general, las columbitas se procesan con cierta facilidad a temperaturas relativamente bajas, lo que es una ventaja a la hora de plantearse el estudio de las propiedades eléctricas de estos compuestos.

Por otro lado, en el caso de no encontrarse una mejora de las propiedades eléctricas ha de tenerse en cuenta que su estudio podría ser del interés de investigadores de otros campos ya que:

- Algunos de estos compuestos muestran interesantes propiedades dieléctricas con diversas aplicaciones [3-10].
- Algunas tantalitas y niobitas (esto es compuestos AB_2O_6 con B= Nb, o Ta) presentan actividad fotocatalítica en la descomposición de agua [11, 12].

En el **Capítulo 3** se describen las distintas técnicas utilizadas en la síntesis, procesado y caracterización de los materiales: difracción de rayos-X, medidas de susceptibilidad magnética y análisis térmico. También se describe más detalladamente las técnicas eléctricas que fueron usadas, como la espectroscopía de impedancia, la conductividad a presión variable de oxígeno y el método de polarización de electrodos "*Ion-Blocking*", las cuales fueron herramientas indispensables para la conclusión del trabajo presentado en esta memoria.

El **Capítulo 4** se dedica al estudio del sistema $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$, donde ($0 \leq x \leq 2$), incluyendo la síntesis, caracterización estructural, propiedades magnéticas y eléctricas de esta familia de compuestos, así como algunos derivados sustituidos con titanio. Estos últimos se han preparado con la intención de generar vacantes de oxígeno y favorecer la conducción iónica.

En el **Capítulo 5** se aborda la preparación, caracterización estructural y el estudio de las propiedades eléctricas del sistema $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$, donde ($0 \leq x \leq 2$) y sus análogos preparados en condiciones reductoras 5% H_2/Ar . El interés de estos compuestos reside en la posibilidad de reducción del Nb^{5+} ; originando un comportamiento semiconductor *tipo-n* en un amplio rango de $p\text{O}_2$ con salto de electrones (“electron hopping”) entre átomos de niobio para altos contenido en Ta. Por otro lado, la presencia de Mn^{3+} a altos $p\text{O}_2$ introduce un dominio de *tipo-p* en los portadores de carga.

En el **Capítulo 6** se recogen y analizan los efectos producidos por la sustitución aliovalente con Ti^{4+} en $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$; en particular en la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1.25$) donde se ha intentado crear un mayor número de vacantes de oxígeno. También se comparan las propiedades de sus formas oxidadas y reducidas en relación con la columbita sin dopar.

Finalmente, en el **Capítulo 7** se recogen las conclusiones principales extraíbles de este trabajo de investigación.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN A LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

En el presente trabajo se ha desarrollado una investigación sobre la búsqueda de nuevos materiales de base inorgánica para pilas de combustible. Actualmente existen numerosos prototipos de pila de combustible, incluso podemos encontrar comercializados algunos de ellos. Teniendo en cuenta la tremenda dificultad que supone no sólo el descubrimiento de un material con aplicaciones prácticas reales en una celda de combustible de óxido sólido (SOFC en inglés) (ya sea electrolito, ánodo, cátodo o interconectores) así como la propia construcción de la celda, el objetivo de la presente tesis no es optimizar el dispositivo en sí, sino explorar las posibilidades de algunos compuestos como componentes de tales dispositivos. En particular exploramos nuevos conductores mixtos basados en los sistemas $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$, $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$, donde ($0 \leq x \leq 2$), y algunos derivados sustituidos-Ti, como posibles electrodos en pilas de combustible de óxido sólido.

No entraremos a estudiar en profundidad todos los tipos de pilas de combustible que funcionan a día de hoy, únicamente describiremos con un poco más de detalle las SOFCs, puesto que será en este modelo hacia los que dirigiremos los materiales estudiados.

Pilas de combustible: una alternativa para la energía del futuro

El modelo energético mundial está tomando un nuevo rumbo debido fundamentalmente a la crisis existente en el mercado del petróleo. Los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) suponen una fuente agotable de recursos además de generar un alto grado de contaminación atmosférica (CO₂) produciendo el temido calentamiento global. Evidentemente estos son motivos más que suficientes para buscar nuevas alternativas energéticas, en principio más limpias y eficientes que las actuales.

En esta línea, la aplicación de las tecnologías basadas en pilas de combustible se presenta como alternativa al consumo masivo de combustibles fósiles, pudiendo ser éste el avance tecnológico más importante de las próximas décadas [13]. Como grandes ventajas, las pilas de combustible garantizan tanto la alta eficiencia de conversión de energía química en eléctrica como la reducción del impacto ambiental de los productos generados.

Un informe del consultor financiero “Price Waterhouse Coopers” predijo que la industria de pilas de combustibles supondrá un valor de 46.000 millones de dólares (unos 61.000 millones de euros) a nivel mundial en el año 2011. Se ha estimado además que para el año 2020 el mercado potencial de pilas de combustible será de 145.000 millones de dólares (unos 193.000 millones de euros) y se crearán 15.000 empleos por cada mil millones de dólares demandados en esta tecnología.

No cabe duda que es una tecnología en desarrollo y aún hay inconvenientes principalmente económicos, pero hoy en día ya existen aplicaciones cuya rentabilidad es superior a otras formas de alimentación. Ya sea en aplicaciones estacionarias, móviles o portátiles, las pilas de combustible van, sin duda, a suponer una revolución.

Desarrollo histórico de las pilas de combustible

Los fundamentos de las pilas de combustible fueron formulados en 1839 por Sir William Robert Grove [14], a pesar de que fue Christian Friedrich Schoenbein [15] quien descubrió los efectos de la "electrolisis inversa" un año antes. La pila de Grove usaba ácido sulfúrico como electrolito y trabajaba a temperatura ambiente.

A finales del siglo XIX, el físicoquímico alemán Walther H. Nernst [16] investigó la conductividad de los sólidos a alta temperatura para poder ser utilizados en las lámparas incandescentes, de reciente aparición. Descubrió que las sales fundidas se comportaban de forma contraria a los metales, aumentando considerablemente su conductividad a altas temperaturas. En 1900, Nernst y Wild, prepararon electrolitos con óxidos de zirconio, torio e itrio que eran capaces de emitir luz blanca casi pura.

En ese mismo año, Nernst presentó el primer diseño práctico de una celda de combustible. Unos años más tarde, en 1937, Baur y Preis [17] desarrollaron una pila de combustible de óxido sólido (1273K) para compararla con otra de electrolito fundido, utilizando un compuesto sólido desarrollado por Nernst unos años antes. Sin embargo, no fue hasta 1962 cuando 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 combinado con electrodos de platino. El cátodo se alimentaba con oxígeno puro a presión ambiental y el ánodo se alimentaba con hidrógeno o metano. Hasta principios de la década pasada las pilas de combustible constituían una curiosidad de laboratorio y su uso estaba reducido a aplicaciones muy específicas, como los programas de la NASA "Apolo-Geminis" y el de transbordadores espaciales.

No fue, sin embargo, hasta la década de los 80, inicialmente en los Estados Unidos, Japón y Canadá, y posteriormente en Europa, y como consecuencia de la crisis energética de 1973, cuando comenzó a realizarse un gran esfuerzo institucional para el desarrollo de pilas de combustible como sistemas comerciales de generación de electricidad a gran escala frente a otras tecnologías [18].

1.1. FUNDAMENTOS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible son dispositivos capaces de convertir directamente la energía química en electricidad y calor, con alta eficiencia y baja emisión de contaminantes, mediante la combinación electroquímica de un combustible gaseoso, con un oxidante gaseoso. Esta conversión directa de energía química en eléctrica supone una gran ventaja frente a los sistemas convencionales, en los que la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica, después en energía mecánica y finalmente en eléctrica. En cada transformación se va reduciendo la eficiencia, especialmente en la transformación de calor a energía mecánica que viene limitada, entre otros, por el rendimiento del ciclo de Carnot. En las pilas de combustible, la transformación de energía química a electricidad ocurre en un solo proceso, alcanzándose eficiencias potencialmente mayores [19-24].

El dispositivo está formado por dos electrodos conductores electrónicos, donde tienen lugar las semirreacciones electroquímicas, separados por un electrolito iónico (material que permite el paso de iones, átomos cargados positiva o negativamente, pero no de electrones). En el electrodo negativo (ánodo) tiene lugar la oxidación del combustible (normalmente hidrógeno aunque puede ser metanol u otros), el hidrógeno penetra por el ánodo y en presencia de un catalizador como el platino facilita su conversión en iones positivos (H^+) y electrones. En el electrodo positivo (cátodo), tiene lugar la reducción del oxígeno del aire, el cuál penetra por el cátodo y se transforma en iones negativos, también en presencia del catalizador.

Los iones de hidrógeno migran a través del electrolito mientras que los electrones circulan a través del circuito externo (como puede ser el motor eléctrico del coche).

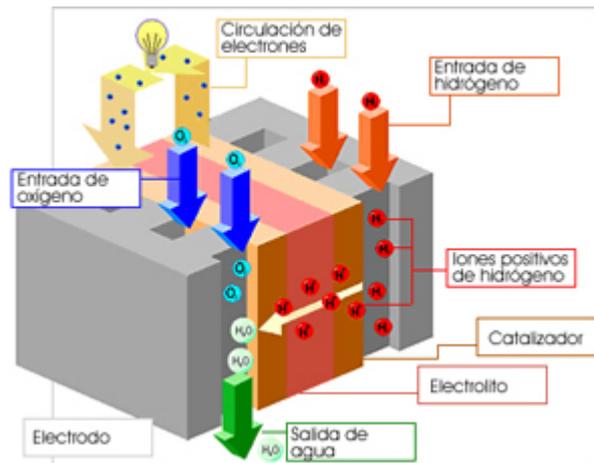


Fig. 1. Esquema de la estructura y funcionamiento de una pila de combustible.

La Fig. 1 muestra una celda electroquímica que produce aproximadamente un potencial de 1 V en circuito abierto. Aunque en la práctica las celdas se conectan en serie para formar un *stack* y conseguir una mayor potencia. La conexión se hace mediante materiales interconectores que conectan el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente. En esta pila hay que añadir sistemas que permitan disipar el calor, que los gases puedan circular con facilidad y que haya terminales eléctricos para poder utilizar la energía eléctrica que se produzca.

1.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Se pueden distinguir diversos tipos de pilas de combustible según el electrolito utilizado y el rango de temperatura en el que operan (Tabla 1) [13, 24-28].

1.2.1. Pilas de combustible alcalinas (AFC, Alkaline Fuel Cell)

El electrolito más usado es el KOH concentrado y operan en un rango de temperatura en torno a los 523 K y con una eficiencia de hasta el 70%. La conducción se produce por iones OH^- . Deben usar H_2 muy puro como combustible para no contaminar el electrolito. Una de las mayores limitaciones que presentan es el requerimiento de la ausencia en el combustible de CO (envenena el catalizador) y CO_2 (reacciona con el KOH para formar K_2CO_3). Por ello, su uso ha estado restringido a misiones espaciales (como las del programa “Apolo-Geminis” de EEUU en la década de los 60-70, para proporcionar electricidad y agua potable) aunque ZeTek tiene algunos desarrollos para aplicaciones móviles.

1.2.2. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC, Polymer Electrolyte/ Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

El electrolito es una membrana sólida polimérica conductora de protones, generalmente es un polímero de ácido sulfónico fluorado (Nafion) o algún derivado, con lo que se evitan posibles problemas de corrosión de los componentes. La membrana tiene que estar perfectamente hidratada, por tanto, el agua suministrada no debe evaporarse más rápidamente que la generada para evitar la pérdida de hidratación. La temperatura de trabajo es de unos 353-393 K, obteniéndose rendimientos del 40 al 50%. Las bajas temperaturas de trabajo hacen necesario el uso de Pt como catalizador que es muy sensible a la presencia de CO, por lo que el combustible ha de ser también H_2 ultrapuro. Presentan aplicaciones de uso doméstico, portátil (ordenadores, teléfonos móviles, etc.) y de automoción, donde son necesarias bajas temperaturas de funcionamiento y puesta en funcionamiento rápida, pero todavía su coste es muy alto y la duración baja. En la actualidad destacan los desarrollos llevado a cabo por Ballard Power Sources, el consorcio Daimler Chrysler/Ballard/Ford en aplicaciones móviles y Ballard Generation Systems, Plug Power, H Power y Sanyo en aplicaciones estacionarias [29].

1.2.3. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)

Las PAFCs fueron las primeras pilas de combustible comerciales. Usan como electrolito el ácido fosfórico (conductor de protones) a elevada concentración (98%), mantenido en una matriz de carburo de silicio y teflón. La temperatura de trabajo es cercana a los 463 K, rango en el que la conductividad iónica del ácido fosfórico es adecuada. Admiten una variedad de combustibles que incluyen el gas de síntesis (80% H₂, 20% CO₂) o hidrocarburos. Las eficiencias pueden llegar hasta un 80% en el caso de co-generación de energía eléctrica por vapor de agua. Explotaciones de estos sistemas se han llevado a cabo por Pratt y Whitney (United Technologies). Se han construido e instalado plantas de 200 KW por todo el mundo, incluso una planta de 11MW.

1.2.4. Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC, Melting Carbonate Fuel Cell)

Emplea como electrolito una mezcla de carbonatos de litio, sodio y potasio soportados en una matriz cerámica (LiAlO₂). La temperatura de funcionamiento está entre 873 y 973 K, donde los carbonatos alcalinos están fundidos y presentan alta conductividad iónica. Su principal ventaja es que no es necesario el empleo de metales nobles como catalizador, lo que abarata el coste de fabricación. Permiten alcanzar altas eficiencias combustible-electricidad y la posibilidad de usar combustibles a base de carbón. Pero el hecho de ser un electrolito líquido requiere de un sofisticado diseño y es muy exigente con los materiales. Sus aplicaciones son generalmente de alta potencia en plantas de generación de 2 MW, como las probadas con éxito en Italia o Japón, y existen diseños para plantas de hasta 100 MW.

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y características de las mismas.					
	PEMFC/ DMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Nafion® Membrana Polimérica hidratada	H ₃ PO ₄ Matriz SiC	KOH	-Carbonatos fundidos: Li/K-Li/Na -Matriz: LiAlO ₂	YSZ (ZrO ₂ +8%Y ₂ O ₃)
Electrodo	Pt soportado sobre carbón		Metal de transición	Ni y óxido de níquel	Perovskitas y cermets de perovsk.
Iones	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Combustible	H ₂ /Metanol	H ₂	H ₂	H ₂ , CH ₄ , CO	H ₂ , CH ₄ , CO
Catalizador	Pt	Pt	Ni/NiO Ni/Ag	Ni-Cr Ni-Al/NiO	Ni/YSZ cermet
Placas	Carbón o metal	Carbón	Carbón	Acero inox. o Ni	Ni, cerámica, acero
Rango de Potencia	>0 – 250 kW	50 kW – 11 MW	5 – 150 kW	100 kW – 2 MW	100 – 250 kW
T(K)	298-393	423-493	298-473	873-973	973-1273
Venenos	CO, S ²⁻ , NH ₃	CO (>1%)	CO, CO ₂ , CH ₄	H ₂ S	H ₂ S, COS
Reformado interno	NO	NO	NO	SÍ	SÍ
Eficiencia (HHV%)	40	40	30-50	45	40-50
Aplicaciones	Transporte, sector espacial y militar, APU's (GEP, GCE GEE).			Sistemas estacionarios de generación distribuida de potencia eléctrica y calor (GEE, GCE).	
Ventajas	-↓ T -Arranque rápido -↓ corrosión	- H ₂ no puro -↑ eficiencia (cogeneración)	-R. catódica más rápida, ↑ rendimiento.	-↑ eficiencia -Flexibilidad combustibles	-↑ eficiencia -Flexibilidad combustibles
Desventajas	-↑ pureza combustible -Hidratación -Coste del Pt	-Electrolito corrosivo -Sistema voluminoso	-Reactivos caros -necesita gases sin CO ₂	-Dos flujos de Gases -↑ T	-↑ T -↓ vida útil
HHV= high heating voltage. GEP: generación eléctrica portátil; GEE: generación eléctrica estacionaria; GCE: generación combinada eléctrica y calor (CHP)					

En las pilas de baja temperatura (PEMFC/ DMFC, AFC Y PAFC), el transporte de carga en el electrolito se produce a través de protones o grupos hidroxilo, mientras que en las pilas de alta temperatura (MCFC, SOFC) el transporte de carga lo realizan los iones carbonato y oxígeno respectivamente. En la Fig. 2 se muestra el esquema general de una pila de combustible con las reacciones químicas que se producen en cada una de sus partes.

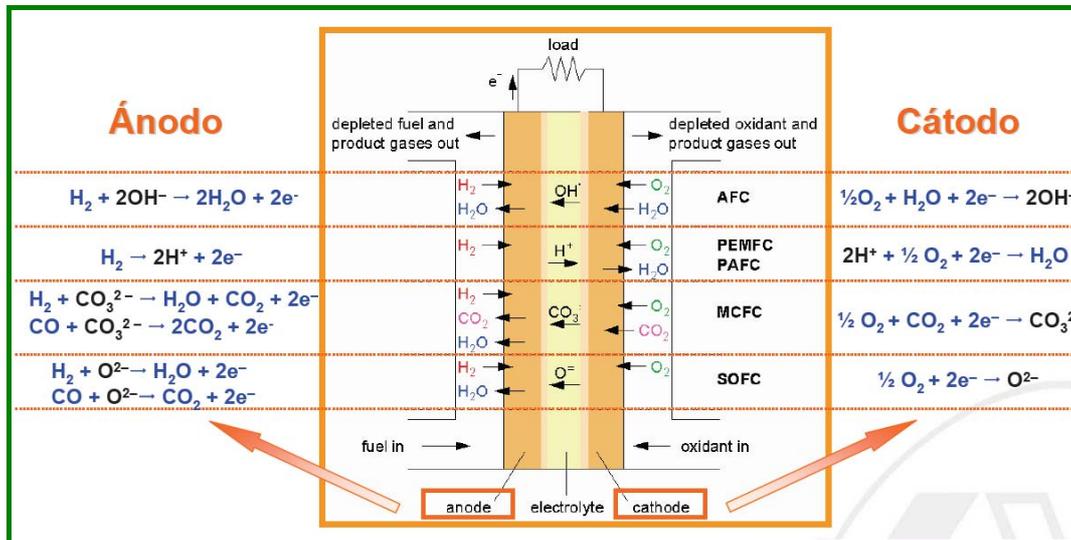


Fig. 2. Esquema general de una pila de combustible con sus reacciones químicas.

1.2.5. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)

Se han convertido en uno de los tipos de pilas más investigados en los últimos tiempos, debido a las múltiples ventajas que presentan para la generación de energía a gran escala, con una alta eficiencia [19, 23, 24, 30-40].

El electrolito es un óxido sólido conductor de iones O^{2-} no poroso. El hecho de que sea sólido le confiere una serie de ventajas, pues se evitan problemas de corrosión, como ocurre en las pilas de electrolito líquido. Las altas temperaturas de operación (773-1273 K) favorecen el reformado interno para extraer el hidrógeno del combustible y evitan el uso de catalizadores caros como el Pt, consiguiéndose eficiencias de hasta un 85% con la cogeneración. Sin embargo, afectan negativamente a la durabilidad de los equipos y limita la elección de materiales para su construcción, como acero inoxidable, provocando un encarecimiento del dispositivo. Por tanto, el éxito comercial de estas pilas pasará necesariamente por la obtención de nuevos materiales que permitan trabajar de un modo eficiente a temperaturas comprendidas entre 773 y 1073 K.

Por otro lado, no se necesitan combustibles de alta pureza, debido a las altas temperaturas de operación, e incluso se pueden emplear mezclas de diferentes gases (hidrocarburos, alcoholes, etc.).

Las pilas SOFC encuentran su utilidad en aplicaciones fijas de generación de potencia en grandes plantas de varios cientos de kW (Siemens 1 MW [41], Fig. 11a) y en aplicaciones combinadas de calor y generación de electricidad. Las pilas SOFC se están comenzando a implantar con vistas al transporte; se puede destacar el modelo 745 hL de BMW (Fig. 12b), un coche que se propulsa con la electricidad que proporciona la llamada unidad auxiliar de potencia APU-SOFC, que funciona independientemente del motor (2001). En 2004, se ha presentado el BWM H2R (Fig. 12c), basado totalmente en el hidrógeno y que ha batido numerosos records entre este tipo de vehículos, como el de máxima velocidad, alcanzando los 300 km/h [42].

En la Fig. 3 se muestra el esquema general de una pila de combustible SOFC con las reacciones químicas que se producen en cada una de sus partes. Consta de un electrolito sólido no poroso, generalmente ZrO_2 estabilizado con óxido de ytrio (YSZ) o de escandio (SSZ), aunque se están estudiando otros materiales basados en la ceria, para trabajar a más baja temperatura [43]. Normalmente el ánodo es un composite de NiO e YSZ que al reducirse in situ forma un cermet de Ni-YSZ y el cátodo es generalmente una manganita de La dopada con Sr, por ejemplo, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ (LSM).

En el cátodo, normalmente alimentado con aire (oxidante), se produce la reacción de reducción del oxígeno descrita por:



Mientras que en el ánodo, en función del combustible utilizado (H_2 , CO o metano), se consumirán los iones O^{2-} y se generarán los electrones correspondientes, según las siguientes reacciones:

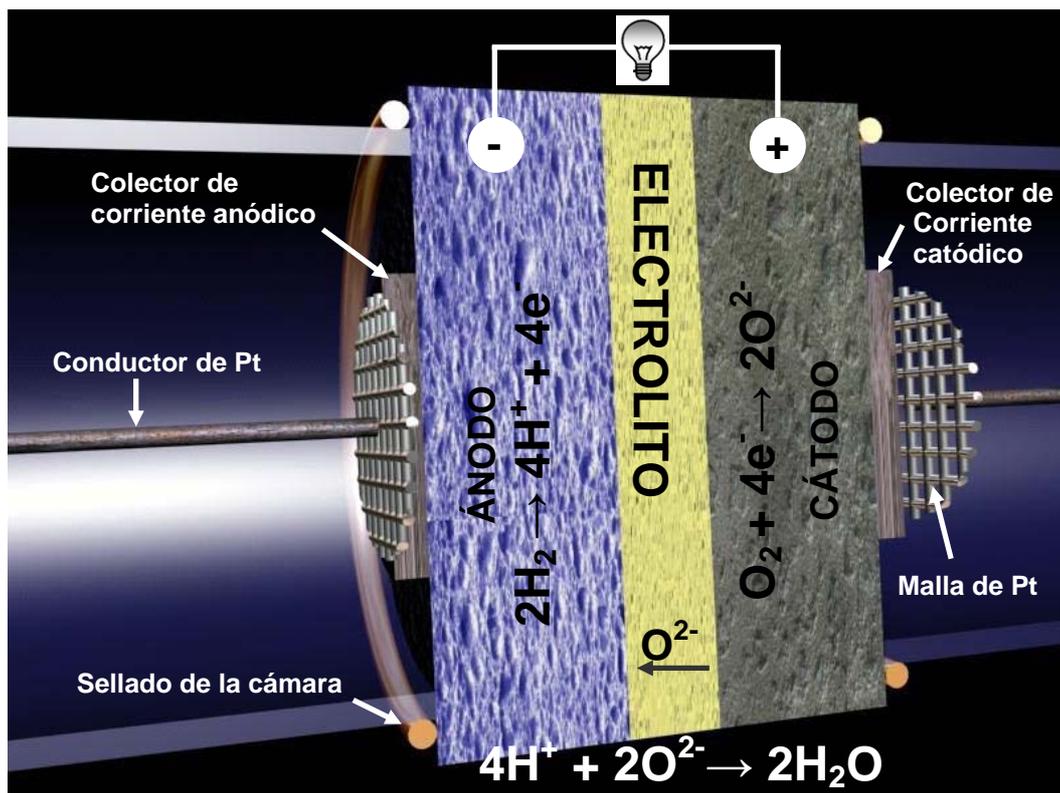


Fig. 3. Esquema del proceso de oxidación-reducción en una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) utilizando como combustible el H_2 .

1.2.5.1. Termodinámica: eficiencia de una pila de combustible

El funcionamiento de una SOFC involucra la reducción de un oxidante en el cátodo y la oxidación del combustible en el ánodo. Si se usa hidrógeno como combustible tenemos la siguiente reacción global:



Entre el oxidante y el combustible se genera un gradiente de oxígeno, de manera que el potencial químico creado produce una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo. Para un conductor iónico puro, dicha diferencia de potencial en circuito abierto, viene descrita por la ley de Nernst:

$$V_0 = \frac{RT}{nF} \ln \left| \frac{p_{O_2}'}{p_{O_2}''} \right| \quad (\text{Ec. 6})$$

donde p_{O_2}' y p_{O_2}'' son las presiones parciales de oxígeno del oxidante y el combustible, R es la constante universal de los gases ($R= 0.082056 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la temperatura en grados Kelvin, F la constante de Faraday ($F= 96484.56 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), y n el número de electrones transferidos en la reacción (en nuestro caso $n=4$, porque se necesitan $4e^-$ para que se transfiera una molécula de O_2).

El cambio de energía libre de la reacción de la celda puede ser convertida totalmente a energía eléctrica. Por tanto, una pila de combustible tiene una eficiencia termodinámica intrínseca dada por:

$$\eta_{\text{termo}} = \Delta G / \Delta H = 1 - T\Delta S / \Delta H \quad (\text{Ec. 7})$$

En el caso de un sistema ideal operando reversiblemente, alimentado con hidrógeno puro en el ánodo y oxígeno en el cátodo y trabajando en condiciones estándar de presión (1 atm) y temperatura (298 K), los valores de energía libre de Gibbs ($\Delta G= 237.2 \text{ KJ/mol}$) y de entalpía ($\Delta H = 285.84 \text{ KJ/mol}$) para la reacción de ambos gases para formar agua líquida dan como resultado una eficiencia termodinámica reversible de (η_{termo}) del 83%.

Para una pila real, su eficiencia térmica se puede definir como el cociente entre el potencial real y el ideal:

$$\eta = (0.83 V_{\text{real}}) / V_{\text{ideal}} \quad (\text{Ec. 8})$$

En un sistema real, el potencial ideal máximo se ve reducido debido a la aparición de pérdidas de polarización de activación, por reacción, óhmica y por difusión. Todas estas polarizaciones afectan negativamente al rendimiento de una pila. Los principales procesos que contribuyen a estas pérdidas son la difusión del gas en los poros del electrodo, la difusión de los reactivos en el electrolito hacia los puntos de reacción y la difusión de los productos en el electrolito desde los puntos de reacción. Aunque estas pérdidas están presentes para todos los valores de corriente, es a valores altos de ésta cuando se hacen mas importantes, debido a la limitación para proveer a la pila del combustible necesario para su funcionamiento [25].

1.2.5.2. Componentes

A continuación se describen las características más importantes que deben tener el ánodo, cátodo, electrolito y materiales interconectores, y los materiales más frecuentemente empleados en la actualidad.

- El ánodo, en el que tiene lugar la semirreacción de oxidación del hidrógeno proporcionado por el combustible para dar protones, debe ser conductor electrónico, para que se produzca el transporte de los electrones a través de un circuito externo, desde el ánodo hacia el cátodo. Debe ser estable frente al ambiente reductor del combustible, y además, debe ser poroso para permitir el paso del gas reactivo hasta la zona triple fase (electrolito+ánodo+gas), que es donde ocurre la reacción electrocatalítica. Al estar en contacto físico con el electrolito, debe ser compatible con el mismo, desde el punto de vista químico, térmico y mecánico, y en la interfase formada por ambos la resistencia eléctrica debe ser muy baja. Debido a la necesaria compatibilidad térmica del ánodo con el electrolito, con frecuencia están formados por un composite (p.ej. el cermet YSZ+Ni [44]). Se emplea Ni mayoritariamente en lugar de Co, Pt y otros metales nobles debido a su bajo coste comparado con los últimos.

Otro tipo de material utilizado como ánodo cuando se usa la YSZ como electrolito, ha consistido en cermets del tipo Co/ZrO_2 , que presentan una alta tolerancia a los sulfuros. Sin embargo, debido al alto coste del cobalto no suele ser de uso común. También se han investigado los cermets Ru/ZrO_2 estabilizados que presentan mayor estabilidad microestructural y actividad electrocatalítica.

En la actualidad los estudios se están centrando en el análisis de óxidos conductores mixtos, que presenten una buena conductividad electrónica y una alta actividad electrocatalítica, que puedan favorecer que la reacción tenga lugar a lo largo de toda la superficie de los mismos, aumentando la eficiencia, como: $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$; $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Otro tipo de materiales interesantes son los compuestos de lantano, tal como el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ [45], $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ [46], $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{38-x}$ [47] y el LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$) que ha sido empleado simultáneamente como ánodo y cátodo en un novedoso diseño conocido como pilas de combustible simétricas [48, 49].

- En el cátodo el oxígeno proveniente generalmente del aire se convierte en aniones O^{2-} . Se utilizan conductores mixtos ya que deben conducir los aniones generados hasta la interfase con el electrolito y drenar por otro lado los electrones producidos hacia el circuito externo. Los materiales más utilizados pertenecen a la familia de las perovskitas (de estequiometría ABO_3), principalmente por su capacidad para albergar distintos dopantes en ambos sitios catiónicos y la amplia química de defectos a que puede dar lugar la pérdida de estequiometría en oxígeno. ejemplos de este tipo de materiales son, $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM); así el LSM es probablemente el más popular en aplicaciones de alta temperatura debido a su estabilidad con la YSZ hasta temperaturas de 1573 K [50, 51]. Recientemente se ha encontrado un nuevo material con muy buenas propiedades catódicas: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [52].

- El electrolito sólido en las SOFCs, debe ser un conductor iónico selectivo para un determinado portador de carga (positiva o negativa en función de la pila) [50]. Es muy importante que forme una barrera impermeable a los gases que se introducen en el sistema, ya que de otra manera podría cortocircuitarse el dispositivo. Finalmente debe presentar una conductividad iónica lo más alta posible para minimizar las pérdidas óhmicas en el sistema.

El conductor iónico más extensamente utilizado es el YSZ en el que óxido de itrio confiere estabilidad mecánica al ZrO_2 frente a los cambios de temperatura y permite la conductividad iónica mediante el mecanismo de generación de vacantes de oxígeno. Aunque se están estudiando nuevos materiales que rebajen la temperatura de operación de estos dispositivos, como es el caso de los electrodos basados en la ceria, el galato de lantano (dopado con Sr y Mg en los sitios A y B respectivamente) [53-55], LAMOX ($La_2Mo_2O_9$) [56, 57], BIMEVOX ($Bi_2Mg_xV_{1-x}O_{5.5-\delta}$) [58] y materiales con estructura apatito ($La_9SrGe_6O_{26.5}$) [59, 60].

- Los interconectores, son los encargados de conectar el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente, además de separar los flujos de gases entre celdas adyacentes. Por tanto, el material de interconexión debe presentar elevada conductividad electrónica, tanto en condiciones reductoras como oxidantes. También debe presentar estabilidad química y mecánica, una elevada densidad (mayor del 95%) y resistencia mecánica, así como compatibilidad mecánica con los electrodos a los que está interconectados. El material más utilizado es el $LaCrO_3$ [61] muy estable en condiciones tanto oxidantes como reductoras, alta conductividad electrónica e independiente con la presión parcial de oxígeno, así como una adecuada compatibilidad con los demás componentes. Para producir un aumento de la conductividad, suele forzarse una deficiencia catiónica de Cr y La en el $LaCrO_3$. En la mayoría de los casos, la deficiencia de La se produce mediante la sustitución con Sr ó Ca; mientras que la deficiencia de Cr se produce mediante sustitución con alguno de los siguientes metales: Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Ti [62].

Aparte del LaCrO_3 dopado, las cromitas de itrio dopadas $(\text{Y,Ca})\text{CrO}_3$ también están dando buenos resultados en su empleo como interconectores. Presentan la ventaja frente a los anteriores de sufrir un cambio de volumen menor en condiciones reductoras, lo que minimiza el agrietamiento, pero son menos tenaces en todo el rango de presiones parciales de oxígeno.

1.2.5.3. Configuraciones

Al carecer de componentes líquidos, la pila SOFC se puede fabricar con diferentes formas geométricas con el objeto de aumentar la compacidad y mejorar el comportamiento del conjunto. Actualmente existen básicamente cuatro configuraciones para el apilamiento de celdas: monolítica, de celdas segmentadas en serie o en forma de espiga, tubular y plana.

- El diseño monolítico fue desarrollado en el Argonne National Laboratory (ANL) en USA [63, 64]: la triple capa ánodo-electrolito-cátodo está colocada en zig-zag, unida entre sí por un material interconector (Fig. 4). Según los canales por los que circula el combustible y el oxidante se pueden originar dos configuraciones: de flujo paralelo y cruzado [65, 66].

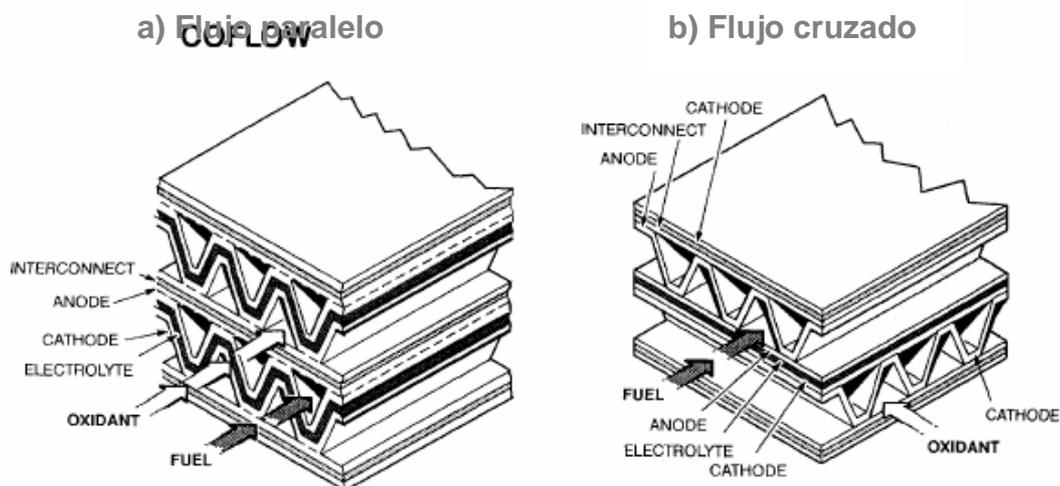


Fig. 4. Esquema de una SOFC de diseño monolítico con flujos de gases a) en paralelo y b) cruzado.

- El diseño segmentado dispuesto en serie o en forma de espiga (Mitsubishi), viene dado por la unión de numerosos anillos que poseen la configuración básica tubular, unidos entre sí a través del material interconector y apoyados sobre un tubo poroso de ZrO_2 o Al_2O_3 [67], como se muestra en la Fig. 5a o autosoportadas en forma de espiga como se observa en la Fig. 5b.

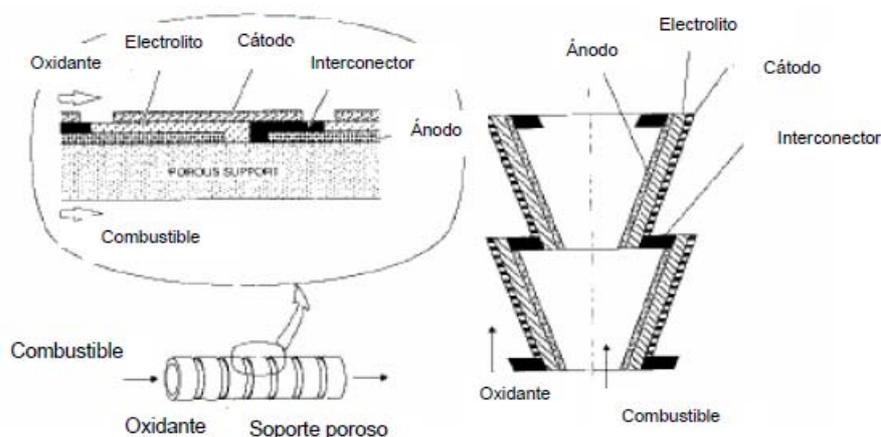


Fig. 5. Esquema de una SOFC de células segmentadas a) dispuestas en serie y b) en forma de espiga.

- La configuración tubular no sellada (Siemens-Westinghouse Power Corporation, SWPC , EE.UU) [68, 69]. En este diseño dos cilindros huecos cuyas paredes están formadas por los dos electrodos y el electrolito entre ellos, garantiza la estanqueidad de los conductos por los que circula el gas tal y como se representa en la Fig. 6. Estos tubos se agrupan posteriormente mediante conexiones externas. El gas oxidante fluye por el interior del tubo poroso y el combustible por el exterior. Su mayor limitación estriba en la dificultad de la difusión del gas oxidante a través del tubo poroso. Además, la relación superficie activa/volumen resulta demasiado baja ($1\text{cm}^2/\text{cm}^3$) para obtener elevadas densidades de potencia ($0.25\text{-}0.30\text{ W}/\text{cm}^2$), por lo que sólo son útiles para generación de energía estacionaria.

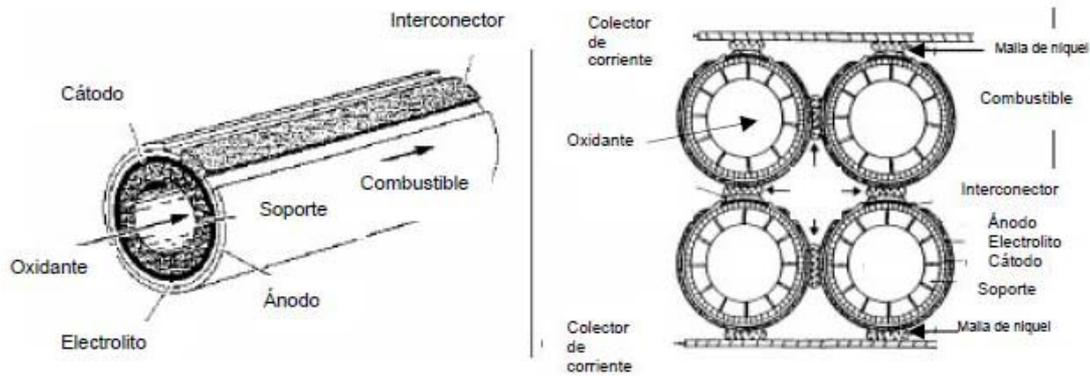


Fig. 6. Esquema de la SOFC de configuración tubular de Siemens/Westinghouse Power Corporation.

- La configuración plana [34] (Sulzer Helxis, Siemens-Dornier, y FZJ). En este diseño los componentes de las células (ánodo/electrolito/cátodo) se apilan en serie en forma de láminas planas finas (Fig. 7). El interconector, que actúa como separador bipolar, forma canales por donde fluyen los gases.

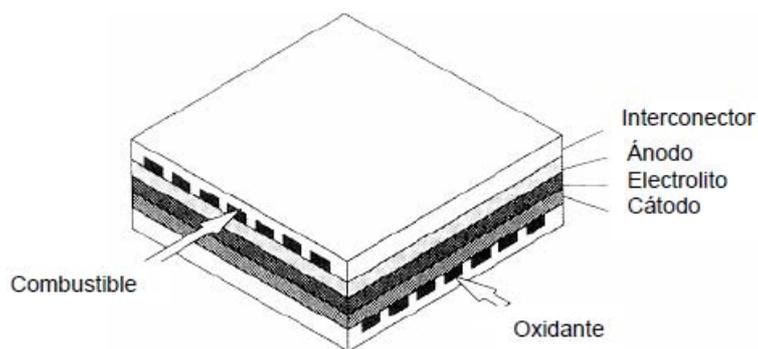


Fig. 7. Esquema de una SOFC de configuración plana.

Se clasifican en dos subgrupos: auto-soportadas (uno de los componentes de la celda, generalmente el más grueso, actúa como soporte) y soportadas externamente (la celda es configurada en capas finas sobre el interconector o un sustrato poroso). Los diversos tipos de configuraciones que pueden existir dentro de las planas auto-soportadas están esquematizadas en la Fig. 8.

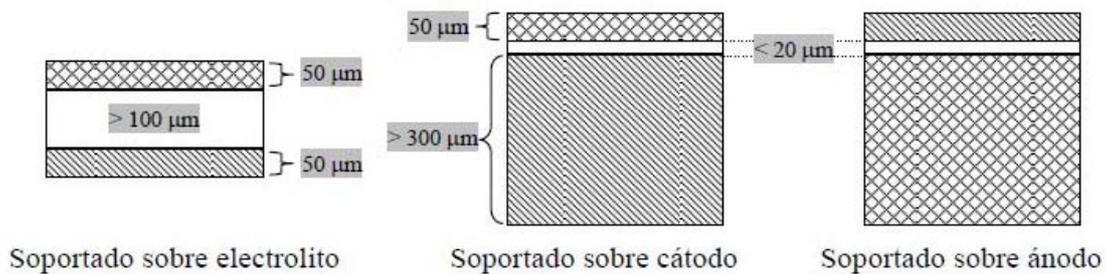


Fig. 8. Tipos de configuraciones planas [70], donde el electrolito es \square , el cátodo es diagonal y el ánodo es \times .

Los diseños planos permiten obtener densidades de potencia por unidad de volumen tan elevadas como de $1\ \text{MW}/\text{m}^3$, por lo que, además de ser útiles para la generación de energía estacionaria, pueden también utilizarse como generadores auxiliares de energía eléctrica en automoción. En su fabricación se pueden utilizar técnicas de procesamiento convencionales no costosas tales como el colaje en cinta, la impresión por serigrafía o la pulverización por plasma y el control de calidad se simplifica muchísimo ya que la fabricación de cada componente se realiza de forma individual.

Sin embargo, presentan algunas desventajas que deben tenerse en cuenta como es la dificultad del sellado en los bordes de la celda y el control de los gradientes de temperatura que pueden provocar su rotura [71].

1.2.6. Otros tipos de pilas.

Actualmente se conocen otros dos tipos de pilas de combustible, que constituyen modificaciones de algunas de las anteriores, pero que por sí mismas adquieren entidad propia.

1.2.6.1. Pilas de Combustible de uso Directo con Metanol (DMFC).

La tecnología de la pila de combustible de metanol directo es relativamente nueva y como su nombre indica utilizan metanol puro mezclado con vapor de agua como combustible. Éste es directamente oxidado en el ánodo, situándose su rango de trabajo entre los 323 y 373 K. Sus aplicaciones más inmediatas son como micropilas de transporte y soporte energético para móviles y baterías. Los inconvenientes son: que las densidades de corrientes obtenidas son relativamente bajas y la cantidad de catalizador (Pt) que utilizan es elevada. La principal ventaja es que el metanol, al ser líquido como la gasolina, es también más fácil de transportar y suministrar al público usando la infraestructura ya existente.

1.2.6.2. Pilas de combustible Regenerativas (RFC).

Estas pilas son capaces de separar agua en sus componentes básicos, hidrógeno y oxígeno, por medio de un electrolizador que funciona con energía solar. El hidrógeno y el oxígeno generados son posteriormente utilizados como combustibles y oxidantes de una pila de combustible que generará electricidad, calor y agua. El agua se vuelve a recircular hacia el electrolizador y así puede continuar el proceso regenerativo. La principal ventaja es que no hay que desarrollar una infraestructura específica para el manejo del hidrógeno, mientras que el inconveniente serían los costes extras de hacer la pila reversible. Este es un tipo de pila relativamente nuevo que está siendo desarrollado por la NASA y otros grupos de investigación.

1.3. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible ofrecen una serie de ventajas respecto de los sistemas tradicionales de producción de energía. Entre las más importantes se pueden resumir, diciendo que:

- Convierte directamente energía química en eléctrica.
- Alta eficiencia energética: las pilas de combustible son los dispositivos energéticos más eficientes que existen, con rendimientos próximos al 60% y, en el caso de ciclos combinados de cogeneración de electricidad y calor, superiores al 85% [72].
- Bajo nivel de contaminación medioambiental: al sustituirse la combustión a alta temperatura de combustibles fósiles por una reacción electroquímica catalizada entre el hidrógeno y el oxígeno, no existe emisión de gases contaminantes (óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos insaturados, etc.), con lo que el impacto sobre el medio ambiente es mínimo, solamente obtendremos CO_2 y H_2O (dependiendo del combustible utilizado). Si, además, el combustible de partida no proviene de combustible fósiles, como es el caso del biogás o de los alcoholes producidos por fermentación de materia orgánica, no introducimos más CO_2 en el ciclo natural del carbono, con lo que potencialmente se pueden minimizar efectos a escala global como el calentamiento terrestre producido por el efecto invernadero.
- Carácter modular en la instalación: la disponibilidad de las pilas de combustible como módulos independientes supone una ventaja adicional, ya que un cambio de escala en la potencia requerida se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos.

- Flexibilidad de operación: una pila de combustible puede funcionar a alto rendimiento y sin interrupción en un amplio intervalo de potencias. Pueden realizarse variaciones rápidas de potencia; por ejemplo, es posible aumentar la potencia de una pila de combustible en un 10% en tan sólo un segundo. En contraste, los sistemas convencionales son poco flexibles, debiéndose mantener la carga de combustible siempre por encima del 80% para garantizar una correcta operación.

- Versatilidad de combustibles: cualquier combustible es apto para ser reformado, con tal de que incluya hidrógeno en su composición [73]. Pueden emplearse para este proceso por ejemplo el gas natural, el gasóleo, el carbón gasificado o el metanol.

- Funcionamiento silencioso: al carecer de partes móviles, se ha estimado que el nivel de ruido a 30 metros de una pila de combustible de tamaño medio es únicamente de 55 decibelios, lo que sugiere el uso de estos dispositivos para la generación de energía en recintos urbanos.

- Bajo impacto estético: al no existir tubos de emisión de gases ni torres de refrigeración, el impacto visual de una planta de producción de energía basada en pilas de combustible es mínimo. Se ha llegado a proponer su integración en edificios residenciales.

- Fiabilidad, calidad y control sobre el suministro: los sistemas informáticos de control permiten automatizar el funcionamiento de una pila de combustible, siendo mínima la intervención manual requerida, lo que permite su empleo en unidades de seguridad UPS (Uninterruptible Power Service) [74].

- Posibilidad de operar a bajas temperaturas.

- Facilidad de instalación: las obras de infraestructura son mínimas.
- Generación local cercana al punto de consumo, lo que evita pérdidas, ahorra costes y permite el suministro en lugares recónditos.

Como no existe ningún dispositivo perfecto, también las pilas de combustible tienen su lado negativo. Las desventajas de estos equipos son:

- Tecnología emergente: determinados problemas aún no resueltos afectan al funcionamiento de estas pilas, especialmente en lo que respecta a su vida útil, lo que repercute en los plazos de comercialización.
- Alto coste: al tratarse de una tecnología en desarrollo y con una baja demanda de unidades, su precio no puede competir con las tecnologías convencionales. Se espera que conforme la demanda se incremente, los precios se reduzcan.
- Sensibilidad hacia los venenos catalíticos: los electrodos incorporan catalizadores para favorecer el desarrollo de las reacciones electroquímicas. El contacto de estas sustancias con los llamados venenos catalíticos, como el monóxido de carbono o los compuestos de azufre, provoca su inactivación irreversible. En la actualidad se trabaja en la sustitución de estos catalizadores por materiales más resistentes.

1.4. APLICACIONES ACTUALES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las SOFCs son el único tipo de pilas que tienen el rango de potencial suficiente como para ser integrado en un campo de aplicaciones tan amplio, desde dispositivos portátiles (sistemas de 20W) hasta plantas de generación de energía (sistemas de 100-500 kW). En ocasiones también pueden estar integradas con una turbina de gas para dar sistemas híbridos presurizados de varios cientos de kW o incluso multi-MW. A continuación expondremos algunos de estos sistemas [32](Fig. 9 a 15):

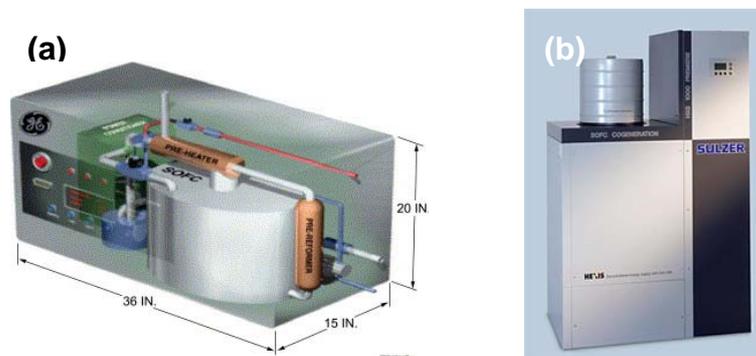


Fig. 9. Concepto del sistema SOFC de 5 kW (a) y sistema SOFC de 1 kW para aplicaciones residenciales de la firma Sulzer Hexis (b).

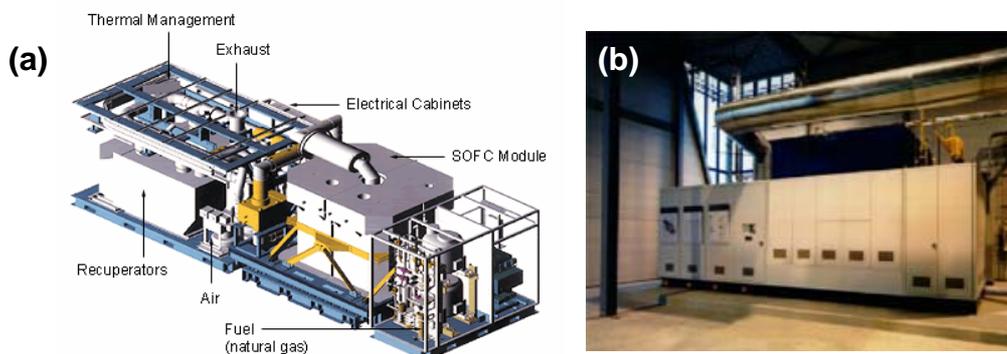


Fig. 10. Componentes principales del sistema SOFC de 100 kW (a) y un sistema SOFC en cogeneración de 100 kW de la firma Siemens-Westinghouse instalado en Arnhem, Holanda (b).



Fig. 11. Aplicaciones fijas de generación de potencia. (a) Central Siemens de 1MW. (b) Central Ballard de 250 KW y (c) Central Siemens de 250 KW acoplada a una turbina.



Fig. 12. Aplicaciones de las SOFC en automoción. (a) autobús urbano, (b) BMW 745-hL propulsado por una unidad SOFC-APU (c) y el BMW H2R, que ha llegado a superar los 300 km/h.

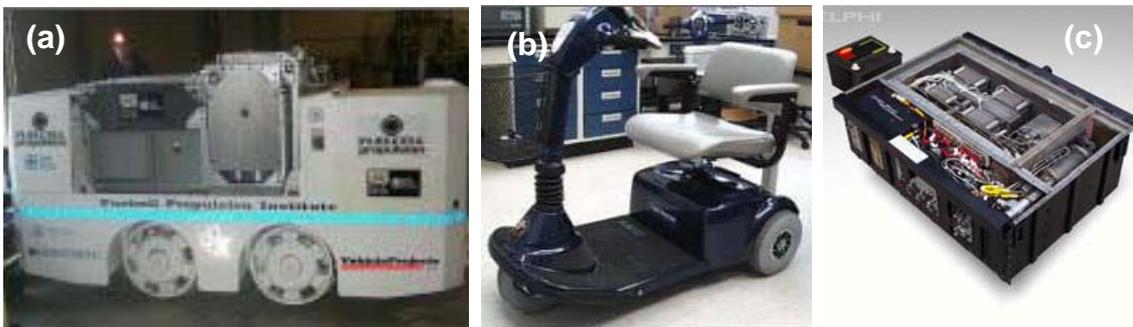


Fig. 13. Movilidad de las SOFC. (a) Locomotora para minas. (b) Silla autónoma para minusválidos. (c) Unida auxiliar de potencia comparada con una batería tradicional 12 V.



Fig. 14. Pilas de inyección directa de metanol (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell) para aplicaciones portátiles.



Fig. 15. Miniaturización de las pilas de combustible. (a) Mini-SOFC. (b) Mini DMFC.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. García-Alvarado, A. Orera, J. Canales-Vazquez, J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 3827-3834.
- [2] F. García-Alvarado, A. Orera, J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2310-2315.
- [3] C.P. Robert, D.B. Jonathan, N.A. Neil Mc, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005) 2466-2471.
- [4] I.-T.K. H.-J. Lee, and K.-S. Hong, *pn. J. Appl. Phys*, 2 (1997) [10A] L318–320.
- [5] H.-J. Lee, K.-S. Hong, S.-J. Kim, I.-T. Kim, *Materials Research Bulletin.*, 32 (1997) 847-855.
- [6] O.P. A.K. S. Butee, R. P. R. C. Aiyar, S. George, and M. T. Sebastian, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) 1047-1053.
- [7] Y.-C. Liou, M.-H. Weng, C.-Y. Shiue, *Materials Science and Engineering: B.*, 133 (2006) 14-19.
- [8] T.Y. M. Maeda, and T. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys*, 1 (1987) 26-22 [Suppl.] 76–29.
- [9] R.C. Pullar, K. Okeneme, N.M. Alford, *Journal of the European Ceramic Society.*, 23 (2003) 2479-2483.
- [10] K.O. R.C. Pullar, N.McN. Alford, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 2479-2483.
- [11] L.P.B. L. Guochang, and G. Razzini, *Solar Energy Mater*, 21 (1991) 335–346.
- [12] J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, *International Journal of Hydrogen Energy.*, 28 (2003) 651-655.
- [13] B.C.H. Steele, *Ceramic Internacional.*, 19 (1993) 269-277.
- [14] W.R. Grove, *Philos. Mag. Ser.*, 3 (1839) 127.
- [15] C.F. Schönbein, *Philos. Mag. Ser.*, 3 (1839) 43.
- [16] W. Nernst, *Zeitung Elektrochemical.*, 6 (1899) 41-43.
- [17] B.E.P. H, *Zeitung Elektrochemical*, 43 (1937) 727-732.
- [18] A.E.d.P.d. Combustible.
- [19] J.R. Selman, Y.P. Lin, *Electrochim. Acta.*, 38 (1993) 2063-2073.
- [20] L. Blomen, M.N. Mugerwa, *Fuel Cells Systems*, Plenum Press, New York., (1993).
- [21] N.Q. Minh, T. Takahashi, Elsevier., (1995).
- [22] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Handbook of Solid State Ionics Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton., (1997).
- [23] S.C. Singhal, *Solid State Ionics.*, 135 (2000) 305-313.
- [24] O. Yamamoto, *Electrochim. Acta.*, 45 (2000) 2423.
- [25] F.C. Handbook, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV., (2002).
- [26] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature.*, 414 (2001b) 345.
- [27] R.M. Ormerod, *Chem. Soc. Rev.*, 32 (2003) 17-28.
- [28] N.P. Brandon, S. Skinner, B.C.H. Steele, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 183.
- [29] G.J.K. Acres, *J. of Power Sources*, 100 (2001) 60-66.
- [30] L. Blomen, M.N. Mugerwa, *Fuel Cells Systems*, Plenum Press, New York., (1993).

- [31] N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam., (1995).
- [32] N.Q. Minh, *Solid State Ionics.*, 174 (2004) 271-277.
- [33] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Handbook of Solid State Ionics Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, CRC Press, Boca Raton., (1997).
- [34] S.C. Singhal, *Solid State Ionics.*, 152-153 (2002) 405-410.
- [35] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics.*, 134 (2000b) 3-20.
- [36] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics.*, 131 (2000) 79.
- [37] E. Ivers-Tiffé, A. Weber, D. Herbristrit, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1805-1811.
- [38] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics.*, 143 (2001) 39-46.
- [39] J.P.P. Huijsmans, *Current Opinion in Solid State & Materials Science.*, 5 (2001) 317-323.
- [40] M. Dokiya, *Solid State Ionics.*, 152-153 (2002) 383-392.
- [41] S. Westinghouse, www.siemenswestinghouse.com.
- [42] I. BMW, www.bmw.com.
- [43] N.Q. Minh, T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier, N.Y., (1995).
- [44] H.S. Spacil, *US Patent 3558360.*, 3 (1970) 360.
- [45] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M.B. Mogensen, S.C. Singhal, J.M. Vohs, *J. Nature Materials.*, 3 (2004) 17-27.
- [46] O. Marina, N. Canfield, J. Stevenson, *Solid State Ionics.*, 149 (2003).
- [47] A. Ovalle, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics.*, (2006) 1997-2003.
- [48] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martinez, D. Marrero-López, P. Núñez, *Electrochim. Acta.*, 52 (2006) 278-284.
- [49] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Nat. Mater.*, 2 (2003) 320-323.
- [50] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, *J. Power Sources.*, 140 (2005) 280-296.
- [51] N.T. Hart, N.P. Brandon, M.J. Day, N. Lapena-Rey, *J. Power Sources.*, 106 (2002) 42-50.
- [52] S. Zongping, M.H. Sossina, *Nature.*, 431 (2004) 170.
- [53] M. Feng, J.B. Goodenough, *J. Eur. Solid State Inorg. Chem.*, 31 (1994) 663-672.
- [54] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 3801-3803.
- [55] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources.*, 127 (2004) 273.
- [56] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Lalignant, *Nature.*, 404 (2000) 856-858.
- [57] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2575-2580.
- [58] J.C. Boivin, G. Mairesse, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2870-2888.
- [59] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 1245-1258.
- [60] S. Nakayama, H. Aono, Y. Sadaoka, *Chem. Lett.*, 24 (1995) 431-432.
- [61] N.Q. Minh, T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Ed. Elsevier., (Amsterdam,1995).

- [62] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A.*, 348 (2003) 227-243.
- [63] N.Q. Minh, C.R. Horne, F. Liv, P.R. Staszak, T.L. Still-Wagan, V.J. Ackeren, United States Patent 6838203. United States Patent 5770326., (Pennington, 1989).
- [64] G. K.M. Myles. *Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, F., Zeghers, P., Singhal, S.C., and Iwahara, H., Eds., Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburgo, (1991) 85-92.
- [65] J.E.Y. J.P. Ackerman, (Oct.9, 1984).
- [66] J.T.D. R.B. Poepel, (Oct.9, 1984).
- [67] A.O. Isenberg., *Solid State Ionics*, 3-4 (1981) 431-437.
- [68] G. S.C. Shingal. *Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, F., Zeghers, P., Singhal, S.C., and Iwahara, H., Eds., Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburgo, (1991) 25-33.
- [69] K. Kendall, in *Proceedings of the International Forum on Fine Ceramics*, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya., (1992) 143-148.
- [70] S.C. Singhal, K. Kendall, Elsevier (2003).
- [71] O.T. W.A. Meulenberg, U. Flesch, H.P. Buchkremer, D. Stoever., *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 3189-3195.
- [72] S.P.S. Badwal, K. Foger, *Ceramics International.* , 22 (1996) 257-265.
- [73] B.C.H. Steele, Ed. Vicenzini P., Amsterdam: Eesvier Sci. Pu., Vol. A. (1987) 105-116.
- [74] G. Cacciola, V. Antonucci, S. Freni, *J. Power Sources.*, 100 (2001) 67-79.

CAPÍTULO 2

2. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DEL SISTEMA $A^{2+}B^{5+}_2O_6$ (A= metal 3d; B= Nb o Ta)

Los sistemas $A^{2+}B^{5+}_2O_6$ (A= metal 3d y B= Ta⁵⁺, Nb⁵⁺) pueden formar una serie isomorfa continua conocida como columbita-tantalita (con estructura columbita) y una discontinua tapiolita-mossita (con cambio estructural columbita-trirutilo), en función de la naturaleza del metal de transición 3d [1-5]. Estos minerales son las principales fuentes de niobio y tántalo, elementos de gran importancia [6, 7] debido a sus aplicaciones en productos de alta tecnología en las áreas de microelectrónica, magnetismo y metalurgia (aceros especiales, condensadores, componentes para vacío e hilados quirúrgicos). Tanto los elementos Nb y Ta, como los minerales mencionados presentan grandes semejanzas químicas, produciendo malentendidos en algunos análisis descritos en la literatura. Por ejemplo, incluso en ediciones actualizadas de libros clásicos de mineralogía [8] se sostiene la existencia de dos disoluciones sólidas continuas. Han sido necesarios estudios más recientemente para establecer con certeza la naturaleza discontinua de la disolución tapiolita-mossita arriba comentada. No obstante, la existencia de dos disoluciones sólidas fue cuestionada durante mucho tiempo por Clark et al., [9] y Wise et al., [10].

El mineral columbita-tantalita [11-13], muchas veces llamado simplemente columbita, cuando hay un predominio en el sitio B del catión Nb^{5+} , o tantalita, para una concentración mayor de Ta^{5+} en el sitio B, es una disolución sólida de tipo $A^{2+}B^{5+}_2O_6$ ($A = Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}$ y $B = Ta^{5+}, Nb^{5+}$) con estructura columbita para ciertas combinaciones y radios de metal A y B. Para otras combinaciones de metales y composiciones el correspondiente mineral tiene estructura tri-rutio y se denomina tapiolita; por último existen composiciones para las que coexisten ambas estructuras. Toda esta información puede ser representada en un diagrama de campo composicional (Fig. 2.1) para el sistema AB_2O_6 [14]. Puede observarse que existe una región de mayor extensión para la columbita [15]. Aparentemente, los compuestos $FeNb_2O_6$, $MnNb_2O_6$, $NiNb_2O_6$ forman una disolución sólida continua en todo el rango de sustitución de Fe^{2+} , Ni^{2+} por Mn^{2+} ; lo mismo ocurre con $MnTa_2O_6$ y $MnNb_2O_6$ para todo el rango de sustitución de Ta^{5+} por Nb^{5+} . Por otro lado, son evidentes los intervalos de inmiscibilidad sobre las líneas $FeNb_2O_6$ - $FeTa_2O_6$, $NiNb_2O_6$ - $NiTa_2O_6$, $FeTa_2O_6$ - $MnTa_2O_6$ y $NiTa_2O_6$ - $MnTa_2O_6$.

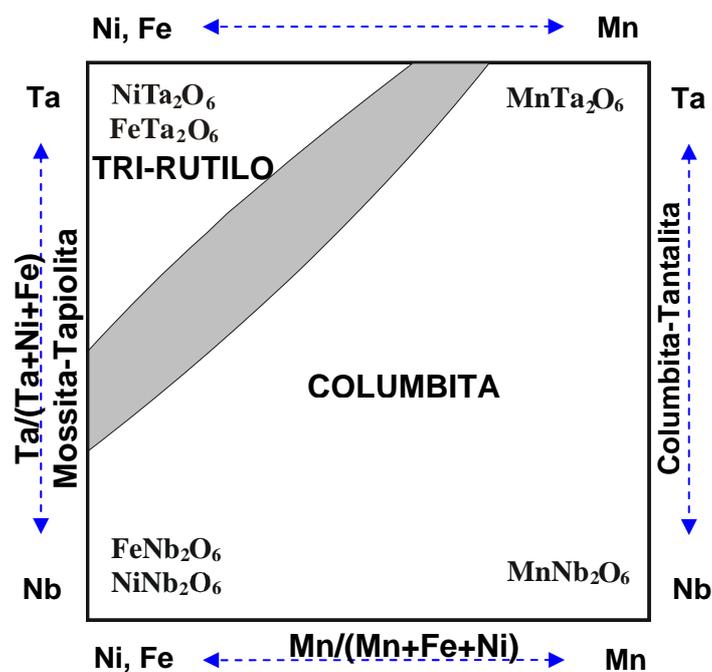


Fig. 2.1. Diagrama de campo composicional cuadrilateral de los sistemas $A^{2+}B^{5+}_2O_6$ ($A = Fe, Mn, Ni$ y $B = Ta, Nb$).

2.1. ESTRUCTURA COLUMBITA

La estructura tipo columbita que presentan los compuestos de estequiometría AB_2O_6 está relacionada con la del tipo α - PbO_2 (Fig. 2.2), determinada por primera vez por Sturdivant [4, 16]. En ella, los cationes A y B ocupan ordenadamente las posiciones de los iones de plomo en una secuencia ABBA dando lugar a una simetría ortorrómbica de grupo espacial Pbcn (num. 60) [20] donde los iones B y los O ocupan posiciones generales 8d y los iones A posiciones 4c. Los octaedros $BO_{6/2}$ forman cadenas en zig-zag a lo largo del eje c compartiendo aristas a través de los átomos de oxígeno O_1 y O_3 . Los octaedros de cadenas adyacentes forman capas paralelas al plano bc compartiendo vértices de O_3 . Estas dobles cadenas se unen a las de octaedros $AO_{6/2}$ a lo largo de a a través de vértices en O_1 y O_2 [17] (ver Fig. 2.3).

En la estructura columbita muy frecuentemente se produce cierto grado de enlace metal-metal. Esto junto con el hecho de que los octaedros $MO_{6/2}$ compartan aristas hace que el estudio de la estructura columbita resulte de gran interés en cuanto a sus propiedades eléctricas y magnéticas. Así, Xu et al. [18] han estudiado las propiedades eléctricas de compuestos con cadenas de octaedros de niobio* y encontraron que la existencia de estas cadenas favorece la formación de una banda de conducción estrecha y una posible deslocalización de los portadores de carga [19]. Otro resultado de los mismos autores es el efecto negativo que tiene sobre las propiedades de conducción la desviación del ángulo O-Nb-O de los 90° ideales. Asimismo, cuanto mayor es el tamaño del metal A menor es la influencia del enlace metal-metal, debido a la mayor distancia existente entre ellos.

* En su estudio sobre bronce de niobio y fósforo, $K_{6.10}Ba_{0.63}Nb_{14}P_9O_{60}$, con el niobio en estado de oxidación mixto (IV/V), los octaedros NbO_6 forman cadenas unidas entre sí mediante tetraedros de PO_4 .

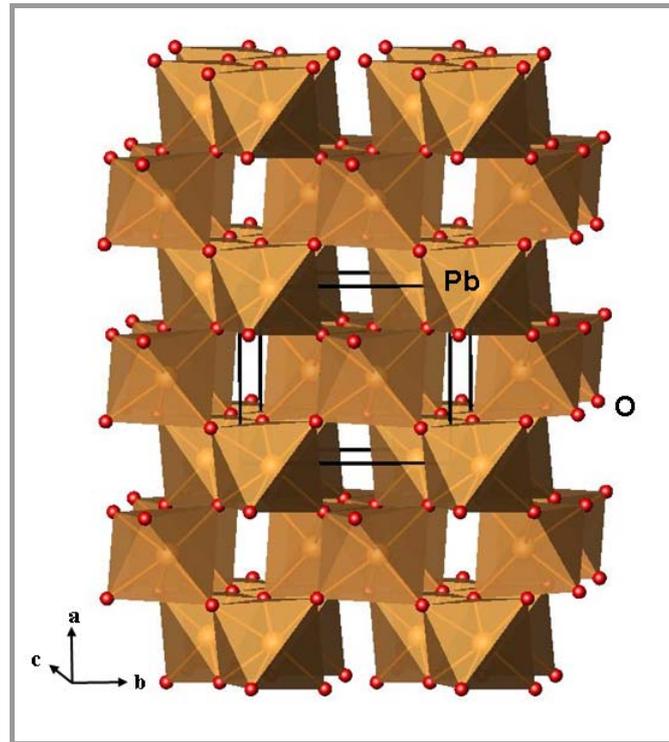


Fig. 2.2. Esquema de la estructura $\alpha\text{-PbO}_2$.

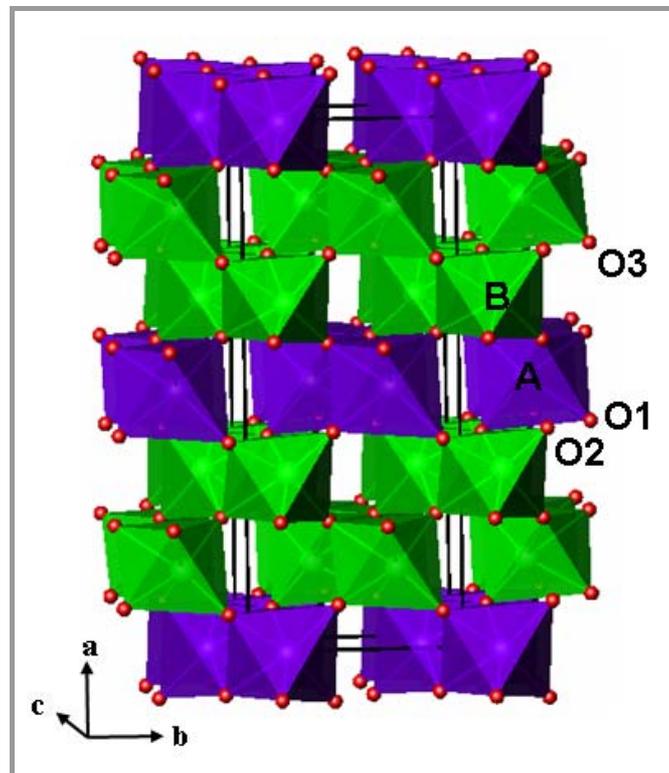


Fig. 2.3. Esquema de las cadenas de octaedros en la estructura columbita AB_2O_6 .
Código de colores: los octaedros del metal A (Ni^{2+} , Mn^{2+}) en morado y los del metal B (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{5+}) en verde.

Una de las características principales de la estructura columbita es la gran variedad de cationes divalentes [20] que pueden encontrarse ocupando las posiciones A (Mn [21], Mg [17, 20-22] Cu [23], Fe [24, 25], Ni [26, 27], Co [28-30], Ca [31, 32], Zn [33]...) presentando también varias posibilidades de ocupación de las posiciones B (Nb^{**}, Ta, Sb...).

En la Tabla 2.1 se muestran los parámetros de celda, densidad y volúmenes de celda para las columbitas A²⁺Nb₂O₆.

Tabla 2.1. Parámetros de celda, densidad y volumen de celda, ISCD.									
A ²⁺ Nb ₂ O ₆	Zn ²⁺	Mg ²⁺	Co ²⁺	Ca ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Ca ²⁺
a (Å)	14.2080	5.7000	14.1410	14.9260	14.0217	14.4236	14.1027	14.2630	5.8480
b (Å)	5.7260	14.1930	5.7010	5.7520	5.6752	5.7609	5.6093	5.7318	14.7817
c (Å)	5.0400	5.0320	5.0370	5.2040	5.0150	5.0839	5.1223	5.0378	5.1419
d ^{calc} (g·cm ⁻³)	5.62	4.99	5.58	4.70	5.67	5.29	5.66	5.44	----
V _{celda} (10 ⁶ pm ³)	410.03	407.09	406.07	446.79	399.07	422.44	405.21	411.85	444.48
n°ISCD	01-076- 1827	00-033- 0875	00-031- 0426	01-071- 2406	01-072- 0481	01-072- 0484	01-081- 0269	01-075- 2158	00-038- 1428

La presencia de Nb⁵⁺ y la relativa estabilidad de estados de oxidación inferiores del niobio sugieren la posibilidad de formación de compuestos con cierta cantidad de vacantes aniónicas con las consiguientes implicaciones en las propiedades eléctricas y magnéticas*** [17]. En la formación de estas vacantes es fundamental la relativa facilidad que presenta el Nb⁵⁺ a la reducción, apoyado en la pequeña variación de radios iónicos que dicha reducción implica: $r(\text{Nb}^{5+}) = 0.64 \text{ \AA}$, $r(\text{Nb}^{4+}) = 0.68 \text{ \AA}$ [34].

** De hecho el nombre "columbita" está relacionado con "columbium, Cb", antiguo nombre del niobio "niobium, Nb".

*** La obtención de compuestos con un estado de oxidación mixto para el Nb se ve en parte motivada por el descubrimiento de propiedades superconductoras en fases como Li_xNbO₂. Geselbracht, M.J.; Richardson, T.J.; Stacy, A.M., Nature, 1990, 345, 324.

Los compuestos de composición $A^{2+}Nb_2O_6$ parece que adoptan estructura columbita cuando el radio iónico de $A^{2+} \leq 1.0 \text{ \AA}$, para $IC=6$; mientras que compuestos con $A^{2+}=Ba^{2+}$, Sr^{2+} , y Ba^{2+}/Sr^{2+} presentan una estructura característica distinta de la columbita. En este punto hay que recordar que existe un número amplio de estructuras derivadas del $\alpha\text{-PbO}_2$ que pueden ser adoptadas para estas composiciones [35].

Como ventaja adicional frente a otro tipo de estructuras ampliamente estudiadas como son las perovskitas, las columbitas $A^{2+}Nb_2O_6$ de metales de transición ($CoNb_2O_6$, $NiNb_2O_6$, $MgNb_2O_6$) [36] presentan por lo general temperaturas de síntesis inferiores, estando en la mayoría de los casos entre 1373-1473 K. Esta temperatura de síntesis puede formar muestras cerámicas densas y puede ser bajada aún más cuando se usa Cu^{2+} . En la Tabla 2.2 se detallan las temperaturas de síntesis para algunos materiales con estructura columbita $A^{2+}Nb_2O_6$ [37].

Tabla 2.2. Temperaturas de síntesis para algunas Columbitas $A^{2+}Nb_2O_6$.		
$A^{2+}Nb_2O_6$	T^a síntesis (K)	Referencias bibliográficas
Zn	1323-1573	Pullar et al [38].; Lee et al [39, 40].; Jawahar et al [41].; Maeda et al [42].; Belous et al.; Zhang et al [43, 44].; Butee et al [45].; Anjana et al [46].; RiaziKhoei et al [47].; Nenashava et al [48].
Mg	1573-1673	Pullar et al [38].; Lee et al [39, 40].; Maeda et al [42].; Belous et al [49].; Tzou et al [50].; Zhang et al [43].; Khalam et al [51].
Ca	1623-1673	Pullar et al [38].; Lee et al [39, 40].; Liou et al [52].
Mn	1423	Pullar et al [38].; Lee et al [39, 40].
Co	1373-1673	Pullar et al [38].; Lee et al [39, 40].; Maeda et al [42].; Belous et al [49].
Ni	1423-1573	Pullar et al [38].; Lee et al [39, 40].; Butee et al [45].; Liou et al [52].
Cu	1273	Pullar et al [38].
(foto del mineral ferrocolumbita, www.dakotamatrix.com).		

Algunos compuestos $A^{2+}Nb_2O_6$ pueden ser muy prometedores para uso como cerámica de microondas [42, 53, 54], en particular $ZnNb_2O_6$ [49, 55-58], $MgNb_2O_6$ [49, 58], $CoNb_2O_6$ [49, 58], $CaNb_2O_6$ [58] y $NiNb_2O_6$ [52] [Tabla 2.2.]. Por otra parte, $MgNb_2O_6$ está siendo empleado como precursor para sintetizar la fase simple de PMN ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) [59] y $NiNb_2O_6$ [19, 60] como un catalizador para la descomposición de agua y compuestos orgánicos. El $CoNb_2O_6$ [61-65] y otras columbitas de Mn [66], Fe [67, 68], Ni [68, 69], Cu [70] tienen interesantes propiedades magnéticas, y el $NiNb_2O_6$ [71], $CaNb_2O_6$ [72-78] y $CdNb_2O_6$ [77-79] tienen útiles propiedades ópticas [80]. Estas columbitas también pueden ser dopadas con iones de las tierras raras para uso como láser y holográficos.

2.2. ESTRUCTURA TRI-RUTILO

La estructura tri-rutilo AB_2O_6 , es considerada como una supestructura del rutilo con un triple eje-c en comparación con la del tipo rutilo, en la cual, los iones A y B están ordenados a lo largo de dicho eje, dando lugar en una estructura tetragonal (grupo espacial $P4_2/mnm$, num. 136) [1, 81-90] y ocupan el sitio de los iones Ti en la estructura rutilo. Cada octaedro $AO_{6/2}$ y $BO_{6/2}$ se conecta con otros mediante aristas para formar una cadena lineal en la dirección del eje-c. Las cadenas octaédricas con la secuencia ($AO_{6/2}$ - $BO_{6/2}$ - $BO_{6/2}$) se conectan con otras mediante vértices y el período a lo largo del c-eje es triple (Fig. 2.4).

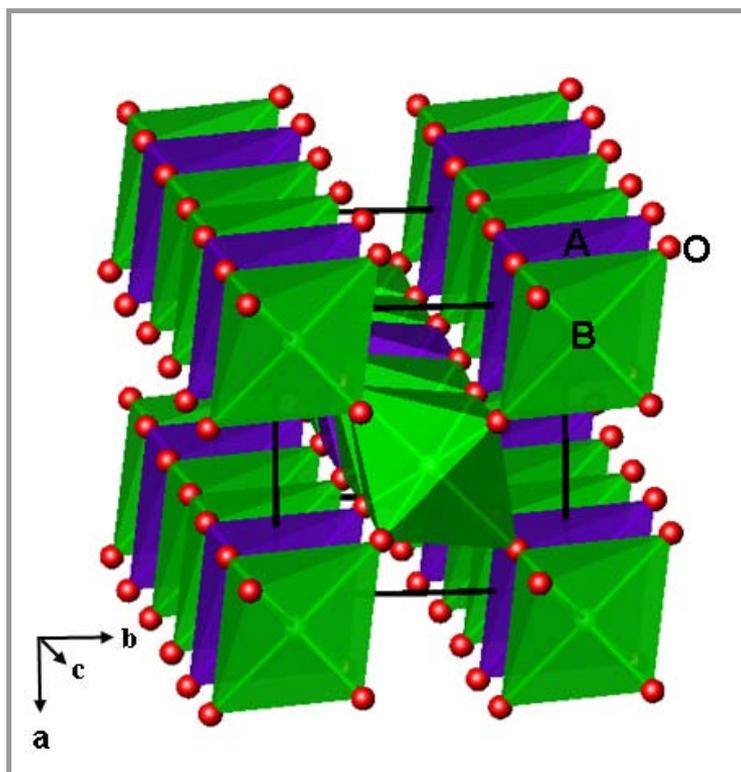


Fig. 2.4. Esquema de las cadenas de octaedros en la estructura tri-rutilo.

Código de colores: los octaedros del metal A (Ni^{2+}) en morado y los del metal B (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{5+}) en verde.

Los óxidos con estructura tri-rutilo $A^{2+}B^{5+}_2O_6$ existen para varias combinaciones de iones A^{2+} - B^{5+} , por ejemplo, $A^{2+}= Mg, Co, Fe, V, Cr$ y Ni y $B^{5+}= Ta$; y $A^{2+}= Mg, Co, Ni, Cu$ y Zn para $B^{5+}= Sb$ tienen estructura tri-rutilo [84, 86, 91-100]. Mientras que $CaTa_2O_6$ tiene estructura Eschynita y $ZnTa_2O_6$ estructura tri- α - PbO_2 . En la Tabla 2.3 se muestran los parámetros de celda conocidos para los tri-rutilos $A^{2+}(Ta,Sb)_2O_6$.

Tabla 2.3. Parámetros de celda para los tri-rutilos $A^{2+}(Ta,Sb)_2O_6$.						
$A^{2+}Ta_2O_6$	Mg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}
a (Å)	4.709	4.736	4.714	4.7415	4.578	4.74
c (Å)	9.201	9.174	9.114	9.1803	9.159	9.305
$A^{2+}Sb_2O_6$	Mg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	
a (Å)	4.6489	4.6535	4.6417	4.6353	4.6679	
c (Å)	9.2334	9.2804	9.2203	9.2993	9.2676	

Los tri-rutilos presentan por lo general temperaturas de síntesis superiores a las columbitas, estando en la mayoría de los casos entre 1573-1673 K. En la Tabla 2.4 se detallan las temperaturas de síntesis para algunos materiales con estructura tri-rutilo A²⁺Ta⁵⁺₂O₆.

Tabla 2.4. Temperaturas de síntesis para algunos tri-rutilos A²⁺Ta⁵⁺₂O₆.	
A²⁺Ta⁵⁺₂O₆	T^a síntesis (K)
Mg	1673
Co	1673
Ni	1623-1673
Fe	1323
Cr	1323
V	1173-1323
<i>(foto del mineral ferrotapiolita, www.dakotamatrix.com).</i>	

Los tri-rutilos de Co [101-104], Ni [85, 101, 103, 105, 106], Cu [107, 108], V [91, 109], Cr [110], y Fe [3, 6, 103, 111, 112] tienen interesantes propiedades magnéticas. El MgTa₂O₆ [113] y NiTa₂O₆ [19, 113], están siendo investigados como fotocatalizadores para la descomposición del agua en H₂ y O₂ [114-117]. Algunos compuestos tri-rutilos A²⁺Ta⁵⁺₂O₆ [118] han sido investigados en frecuencias de microondas, en particular NiTa₂O₆ [119].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W.R. Muller-Buschbaum HK, *Anorg Z. Allg Chem*, 536 (1986) 15-23.
- [2] M.S. Adusumilli, PhD Thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil. (in Portuguese). (1976).
- [3] C.A. Dos Santos, J. De Oliveira, *Solid State Communications.*, 82 (1992) 89-91.
- [4] J.F.R. E. H. Nickel, R.C.McAdam, *Am.Mineral*, 48 (1963) 961.
- [5] H.B.a.C.F. C. Palache, "Dana's System of Mineralogy" John Wiley, New York, (1944) 775-780.
- [6] S.M. Eicher, J.E. Greedan, K.J. Lushington, *Journal of Solid State Chemistry.*, 62 (1986) 220-230.
- [7] H.W. C. Heid, F. Bourdarot, R. Calenczuk, T.Vogt and H. Fuess, *J. Phys.:Condens. Matter* 8 (1996).
- [8] J.B. Dana, K. Cornelis, S.H. Cornelius, New York: John Wiley., (1993).
- [9] A.M. Clark, E.E. Fejer, *Mineralogical Magazine*, 42 (1978) 477-480.
- [10] M.A. Wise, P. Cerný, *Canadian Mineralogist*, Ottawa., 34 (June 1996) 631-647.
- [11] L.I. Zawislak, V. Antonietti, J.B.M. da Cunha, C.A. dos Santos, *Solid State Communications.*, 101 (1997) 767-770.
- [12] L.I.Z. C.A. dos Santos, E.J. Kinast, V. Antonietti, and J.B.M. da Cunha, *Brazilian Journal of Physics*, 31 (December, 2001) 616-631.
- [13] M.-B.H. Wichmann R, *Anorg Z. Allg Chem*, 503 (1983) 101-105.
- [14] P. Cerny, T.S. Ercit, M.A. Wise, *Can. Mineral.*, (1992) 587-596.
- [15] M.A.W. T. S. Ercit, P.Cerny, *American Mineralogist*, 80 (1995) 613-619.
- [16] J.R. Sturdivant, *Zeitschrift Kristallogr.*, 75 (1930) 88-105.
- [17] S. Pagola, R.E. Carbonio, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz, *Journal of Solid State Chemistry.*, 134 (1997) 76-84.
- [18] J. Xu, T. Emge, K.V. Ramanujachary, P. Höhn, M. Greenblatt, *Journal of Solid State Chemistry.*, 125 (1996) 192-199.
- [19] J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, *International Journal of Hydrogen Energy.*, 28 (2003) 651-655.

- [20] E. Husson, Y. Repelin, N.Q. Dao, H. Brusset, *J. Chem. Phys.*, 67 (1977) 1157-1163.
- [21] O.V. Nielsen, B. Lebech, F.K. Larsen, L.M. Holmes, A.A. Ballman, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9 (1976) 2401-2411.
- [22] S. Ananta, R. Brydson, N.W. Thomas, *Journal of the European Ceramic Society.*, 19 (1999) 355-362.
- [23] M.G.B. Drew, R.J. Hobson, V.T. Padayatchy, *J. Mater. Chem.*, 3 (1993) 889-892.
- [24] M. Eibschütz, U. Ganiel, S. Shtrikman, *Phys. Rev.*, 156 (1967).
- [25] H. Weitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 380 (1971) 119-&.
- [26] J. Senegas, J. Galy, *Journal of Solid State Chemistry.*, 5 (1972) 481-486.
- [27] L.I. Guochang, L. Peraldo Bicelli, G. Razzini, R. Borromei, *Materials Chemistry and Physics.*, 23 (1989) 477-490.
- [28] T. Hanawa, M. Ishikawa, K. Miyatani, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 61 (1992) 4287-4289.
- [29] R. Borromei, E. Cavalli, G. Ingleto, *Phys. Status Solidi B-Basic.*, 117 (1983) 733-742.
- [30] V. Antonietti, E.J. Kinast, L.I. Zawislak, J.B.M. Da Cunha, C.A. Dos Santos, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, 62 (2001) 1239-1242.
- [31] E. Husson, Y. Repelin, N.Q. Dao, H. Brusset, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 5173-5180.
- [32] R. De Almeida Silva, A.S.S. De Camargo, C. Cusatis, L.A.O. Nunes, J.P. Andreetta, *Journal of Crystal Growth.*, 262 (2004) 246-250.
- [33] D.W. Kim, D.Y. Kim, K.S. Hong, *J. Mater. Res.*, 15 (2000) 1331-1335.
- [34] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A.*, 32 (1976) 751-767.
- [35] O. Muller, R. Roy, Ed. Springer-Verlag., (1974).
- [36] H.J. GOLDSCHMIDT, *Metallurgia*, 62 (1960) 211,241.
- [37] H.J.H. Lee, K. S.; Kim, S. J.; Kim, I. T, *Mater. Res. Bull*, 32 (1997) 847-855.
- [38] C.P. Robert, D.B. Jonathan, N.A. Neil Mc, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005) 2466-2471.
- [39] I.-T.K. H.-J. Lee, and K.-S. Hong, *pn. J. Appl. Phys*, 2 (1997) [10A] L318–320.

- [40] H.-J. Lee, K.-S. Hong, S.-J. Kim, I.-T. Kim, *Materials Research Bulletin.*, 32 (1997) 847-855.
- [41] M.T.S. N. Jawahar, G. S. Binoy, and P. Mohanan, *Proc. APSYM 2000*, (2000) 173–175
- [42] T.Y. M. Maeda, and T. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1 (1987) 26-22 [Suppl.] 76–29.
- [43] Y. Zhang, J. Wang, Z. Yue, Z. Gui, L. Li, *Ceramics International.*, 30 (2004) 87-91.
- [44] Y. Zhang, Z. Yue, X. Qi, B. Li, Z. Gui, L. Li, *Materials Letters.*, 58 (2004) 1392-1395.
- [45] A.K. S. Butee, O. Prakash, R. P. R. C. Aiyar, S. George, and M. T. Sebastian, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2008,submitted.).
- [46] P. Anjana, I. Jawahar, M. Sebastian, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.*, 20 (2009) 587-596.
- [47] P. RiaziKhoei, F. Azough, R. Freer, *Journal of the American Ceramic Society.*, 89 (2006) 216-223.
- [48] E.A. Nenasheva, N.F. Kartenko, *Journal of the European Ceramic Society.*, 26 (2006) 1929-1932.
- [49] A. Belous, O. Ovchar, B. Jancar, J. Bezjak, *Journal of the European Ceramic Society.*, 27 (2007) 2933-2936.
- [50] Y.-C.C. W.-C. Tzou, C.-F. Yang, and C.-M. Cheng *Mater. Res. Bull.*, 41 (2006) 1357–1363
- [51] S.T. L. A. Khalam, and M. T. Sebastian, *Int. J. Appl. Ceram Technol.*, 4 (2007) 359–366.
- [52] Y.-C. Liou, M.-H. Weng, C.-Y. Shiue, *Materials Science and Engineering: B.*, 133 (2006) 14-19.
- [53] R.C. Pullar, K. Okeneme, N.M. Alford, *Journal of the European Ceramic Society.*, 23 (2003) 2479-2483.
- [54] K.O. R.C. Pullar, N.McN. Alford, *Journal of the European Ceramic Society.*, 23 (2003) 2479-2483.
- [55] Z.X.Y. Y. C. Zhang, Z. L. Gui, and L. T. Li, *J. Electroceram.*, 14 (2005) 67-74.

- [56] S.K. Kwan Soo Kima, Yun Han Kima, Sang Ok Yoona and Jong Guk Park, *Journal of Ceramic Processing Research*, 9 (2008) 126~130.
- [57] Z.Y. Jin Wang , Jing Yan , Zhilun Gui and Longtu Li, *J Electroceram* 21 (2008) 116–119.
- [58] J.D.B.a.N.M.A. R. C. Pullar, *Key Engineering Materials*, 224-6 (2002) 1-4.
- [59] L. Cao, X. Yao, Z. Xu, *Ceramics International.*, 30 (2004) 1369-1372.
- [60] L.P.B. L. Guochang, and G. Razzini, *Solar Energy Mater*, 21 (1991) 335–346.
- [61] K.S. T. Hanawa, M. Ishikawa, K. Miyatani, K. Saito, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn*, 63 (1994) 2706–2715.
- [62] S. Kobayashi, S. Mitsuda, M. Ishikawa, K. Miyatani, K. Kohn, *Physical Review B.*, 60 (1999) 3331.
- [63] C. Heid, H. Weitzel, P. Burllet, M. Winkelmann, H. Ehrenberg, H. Fuess, *Physica B: Condensed Matter.*, 234-236 (1997) 574-575.
- [64] S. Kobayashi, S. Mitsuda, K. Prokes, *Physical Review B.*, 63 (2000) 024415.
- [65] H.O. S. Mitsuda, S. Kobayashi, and K. Prokes *J. Magnetism Magnetic Mater*, 272-276 (2004) e993–994.
- [66] W. Scharf, H. Weitzel, I. Yaeger, I. Maartense, B.M. Wanklyn, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 13 121-124.
- [67] I. Yaeger, A.H. Morrish, B.M. Wanklyn, B.J. Garrard, *Physical Review B.*, 16 (1977) 2289-2299.
- [68] H.W. C. Heidy, F. Bourdarotz, R. Calemczukz, T. Vogtxk, and H. Fuess, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8 (1996) 10609–10625.
- [69] A.A.B. L. M. Holmes, and R. R. Hecker, *Solid State Communications*, 11 (1972) 409–413.
- [70] T.F. K. Kodama, H. Harashina, M. Kanada, Y. Kobayashi, M. Kasai, H. Sasaki, M. Sato, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn*, 67 (1998) 57–60.
- [71] Y. Zhou, M. Lü, Z. Qiu, A. Zhang, Q. Ma, H. Zhang, Z. Yang, *Materials Science and Engineering: B.*, 140 (2007) 128-131.
- [72] S.P.S.P. A. A. Ballman, and A. Yariv, *J. Appl. Phys*, 34 (1963) 3155-3156.
- [73] R.A.S. A. S. S. De Camargo, J. P. Andreetta, and L. A. O. Nunes, *Appl. Phys B*, 80 (2005) 497–502.

- [74] A.S.S. De Camargo, C.R. Ferrari, R.A. Silva, L.A.O. Nunes, A.C. Hernandez, J.P. Andreetta, *Journal of Luminescence.*, 128 (2008) 223-226.
- [75] L. Macalik, M. Maczka, J. Hanuza, P. Godlewska, P. Solarz, W. Ryba-Romanowski, A.A. Kaminskii, *Journal of Alloys and Compounds.*, 451 (2008) 232-235.
- [76] K.T. D. Sakuraba, K. Uematsu, and M. Sato, *Key Eng. Mater.*, 269 (2004) 99-102.
- [77] G. Blasse, M.G.J. Van Leur, *Materials Research Bulletin.*, 20 (1985) 1037-1045.
- [78] H.G. Brittain, W.A. McAllister, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.*, 41 (1985) 1041-1046.
- [79] Y.-J. Hsiao, Y.-S. Chang, G.-J. Chen, Y.-H. Chang, *Journal of Alloys and Compounds.*, 471 (2009) 259-262.
- [80] A. Wachtel, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 534–538.
- [81] K. Brandt, *Arki Kemi. Mineral. Geol.*, 17a (1943) 1-8.
- [82] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Robert E. Krieger Publishing Co. Inc, Malabar, (1965).
- [83] O.V. Heidenstamm, *Ark. Kemi*, 28 (1968) 375.
- [84] A.K. J.D. Donaldson, D.G. Nicholson, T. Rakke, *Acta Chem. Scand.*, A29 (1975) 803-809.
- [85] E. Ramos, M.L. Veiga, F. Fernández, R. Sáez-Puche, C. Pico, *Journal of Solid State Chemistry.*, 91 (1991) 113-120.
- [86] J.C. Bernier, P. Poix, *Ann. Chim.*, 3 (1968) 119-126.
- [87] J.C. Bernier, *Compt. Rend. C.*, 273 (1971) 1166.
- [88] A. Grandin, M.M. Borel, C. Michel, N. Nguyen, B. Raveau, *Materials Chemistry and Physics.*, 10 (1984) 443-455.
- [89] E.G. R. K. Kremer and J.E. Greedan, W. Dar, and M.A. White, *J. phys.*, C49 (1988) C8-1495.
- [90] H. Kasper, *Mh. Chem.*, 98 (1967) 2107.
- [91] S.M. Eicher, Ph.D. dissertation, McMaster University., (1984).
- [92] J.C.B. P. Massard, and A. Michel, *Ann. Chim*, 6 (1974) 41.
- [93] H. Weitzel, S. Klein, *Acta. Crystallogr.*, A 30 (1974) 380
- [94] J.P. Turbil, J.C. Bernier, *C.R. Acad. Sci. Paris.*, C 277 (1973) 1347.

- [95] F.F. E. Ramos, A. Jerez, C. Pico, R. Rodriguez-Carvajal, R. Saez-Puche, and M. L. Viega, *Mat. Res. Bull*, 27 (1992) 1041.
- [96] B.H. A. Bystrom, and B. Mason, *Ark. Kemi Mineral. Geol B* 15 (1941) 1.
- [97] J.C. Bernier, P. Poix, G. Chaudron, *C.R. Acad. Sci. Paris.*, 265 (1967) 1164-1166.
- [98] E.J.K. V. Antonietti, L.I. Zawislak, J.B.M. da Cunha, C.A. dos Santos, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 1239-1242.
- [99] T.B. V.M. Goldschmidt, D. Holmsen, G. Lunde, W. Zachariasen., *Skrifter Norske Videnskap-, A.O. 1, Matem.-Naturvid. Klasse*, 1 (1926).
- [100] Brian Mason and Charles J.Vitaliano, (1951) 53-57.
- [101] R.K. Kremer, J.E. Greedan, *Journal of Solid State Chemistry.*, 73 (1988) 579-582.
- [102] E.J. Kinast, V. Antonietti, D. Schmitt, O. Isnard, J.B.M. da Cunha, M.A. Gusmão, C.A. dos Santos, *Physical Review Letters.*, 91 (2003) 197208.
- [103] M. Takano, T. Takada, *Materials Research Bulletin.*, 5 (1970) 449-454.
- [104] J.N. Reimers, J.E. Greedan, C.V. Stager, R. Kremer, *Journal of Solid State Chemistry.*, 83 (1989) 20-30.
- [105] H. Ehrenberg, G. Wltschek, J. Rodriguez-Carvajal, T. Vogt, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 184 (1998) 111-115.
- [106] E. Ramos, F. Fernández, A. Jerez, C. Pico, J. Rodríguez-Carvajal, R. Saez-Puche, M.L. Veiga, *Materials Research Bulletin.*, 27 (1992) 1041-1047.
- [107] A. Nakua, H. Yun, J.N. Reimers, J.E. Greedan, C.V. Stager, *Journal of Solid State Chemistry.*, 91 (1991) 105-112.
- [108] A.M. Nakua, J.E. Greedan, *Journal of Solid State Chemistry.*, 118 (1995) 199-201.
- [109] P.P.M.G.C. MM. JEAN-CLAUDE BERNIER ET PAUL POIX, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 265 (1967) 1164-1166.
- [110] M. Saes, N.P. Raju, J.E. Greedan, *Journal of Solid State Chemistry.*, 140 (1998) 7-13.
- [111] S.R. Oliveira Neto, E.J. Kinast, O. Isnard, M.A. Gusmão, C.A. Dos Santos, J.B.M. Da Cunha, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 320 (2008) e125-e127.

- [112] L.I. Zawislak, J.B.M. da Cunha, A. Vasquez, C.A. dos Santos, *Solid State Communications.*, 94 (1995) 345-348.
- [113] H. Kato, A. Kudo, *Chemical Physics Letters.*, 295 (1998) 487-492.
- [114] D. Nishio, H. Shindo, K. Kunimori, *Journal of Catalysis.*, 151 (1995) 460-463.
- [115] T. Ushikubo, K. Wada, *Journal of Catalysis.*, 148 (1994) 138-148.
- [116] T. Ushikubo, K. Wada, *Applied Catalysis.*, 67 (1990) 25-38.
- [117] M. Komori, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 9 (1996) 93-106.
- [118] I.T.K.a.K.S.H. H. J. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) L1318.
- [119] K.-Y.K. Jung-Rag Yoon, Heun-Yong Lee, *Proceedings of the 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, (1997).

CAPÍTULO 3

3. Métodos experimentales

En este capítulo se describen brevemente los fundamentos de las técnicas empleadas y las condiciones experimentales en las que se han llevado a cabo los correspondientes experimentos para la síntesis y caracterización (estructural, magnética, eléctrica, etc.) de los materiales estudiados en esta tesis.

3.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Aunque la gran mayoría de las muestras analizadas en esta memoria se prepararon por el método cerámico, en algunos casos se utilizaron métodos más elaborados con el fin de asegurar una mejor homogeneidad de los reactivos y facilitar la obtención de los productos deseados.

3.1.1. Síntesis por método cerámico

La síntesis por vía cerámica convencional consiste en la mezcla en proporciones estequiométricas de óxidos, carbonatos o hidróxidos (u otras sales adecuadas) de los metales que contienen el compuesto deseado, seguido de un tratamiento térmico y molienda (y a veces empastillado de los reactivos) para dar lugar a la difusión de los componentes y obtener el compuesto final. Debido a que la mezcla se produce a escala macroscópica, son necesarios una temperatura y un tiempo de tratamiento, en general muy elevados, que permitan la difusión de los elementos químicos durante el proceso de reacción. Este método que es el más extendido en la Química del Estado Sólido, presenta una serie de dificultades, entre los que cabe destacar:

a) Problemas de difusión. Si los reactivos de partida están formados por granos excesivamente grandes y no funden durante el proceso de síntesis, la distancia a recorrer por las diferentes especies será relativamente grande. La reacción entre los reactivos tendrá primero lugar en las fronteras de los granos que están en contacto (Fig. 3.1a) y luego progresará por difusión al interior de los mismos (Fig. 3.1b). La distancia que deben recorrer los reactivos es cada vez mayor a medida que crece la interfase (Fig. 3.1c) al ir penetrando en el grano, por lo que la velocidad de reacción se verá disminuida. Sin embargo, mediante moliendas intermedias durante las diferentes etapas de calentamiento puede acelerarse la reacción.

Por otro lado, para que haya reacción, es necesaria la difusión de iones, que supone la ruptura de enlaces con el consecuente gasto energético que conlleva. Para que la reacción transcurra a una velocidad mayor se necesitan temperaturas más elevadas para favorecer la difusión, incluso en estas condiciones se necesitan periodos de tiempo largos, debido a las grandes distancias que deben recorrer los reactivos.

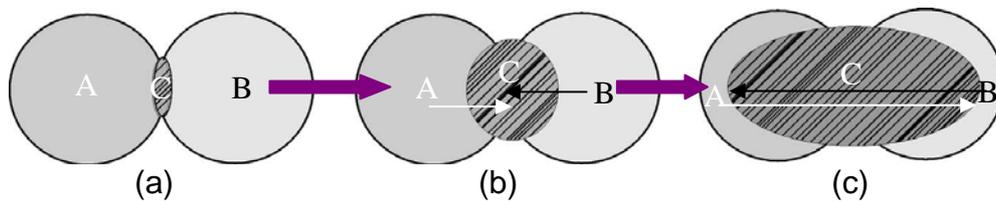


Fig. 3.1. Esquema de la reacción en estado sólido por método cerámico, $A + B \rightarrow C$

b) Obtención de muestras no homogéneas. Esto puede ocurrir debido al gran tamaño de los granos de reactivo o la existencia de gradientes de concentración de diferentes especies, si no se ha hecho inicialmente una molienda adecuada. También podría ocurrir que parte de las especies reaccionantes sublimasen o se produjese la reducción u oxidación parcial de alguno de los reactivos, al trabajar a elevadas temperaturas, lo cual podría generar gradientes de concentración con diferentes compuestos dependiendo de la zona de reacción, dando lugar a un material no homogéneo.

c) Tamaño de grano grande. La alta temperatura de síntesis provoca que los granos de reactivo se suelden, obteniéndose un material con tamaño de grano relativamente grande ($\approx 1-10 \mu\text{m}$) y formas irregulares que, en ocasiones, es perjudicial para algunas propiedades del material, como es el caso de la reactividad y estabilidad mecánica. El tamaño de grano cerámico después de la síntesis puede ser reducido mediante técnicas mecánicas como *ball-milling*, con la ayuda de un molino de bolas.

No obstante, el uso de estas técnicas mecánicas puede ser perjudicial, debido a que se introducen impurezas provenientes de las bolas utilizadas para la molienda o del propio recipiente (Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , Fe, etc.). Estas impurezas normalmente no son detectables mediante técnicas elementales como XRD ya que son minoritarias o amorfas como es el caso de la sílice. Además, estas impurezas pueden afectar a otras propiedades físicas del material cerámico, como es el caso de la conductividad.

En nuestro caso, la mezcla de reactivos (Aldrich 99.99%) se realizó en un mortero de ágata con acetona. Una vez seca, la mezcla se compacta (en forma de pastilla) previo a la calcinación; de este modo se acelera la reacción, ya que al aumentar la superficie de contacto entre los granos de los reactivos se facilita la nucleación del producto y la difusión de iones durante el proceso [1]. Esta última se ve favorecida y acelerada por el empleo de altas temperaturas de reacción. El proceso de calcinación depende de factores termodinámicos y cinéticos, por lo que además de las temperaturas de reacción adecuadas fue necesario tener en cuenta las velocidades de calentamiento y especialmente de enfriamiento (técnicas de templado o “quenching”) para la obtención de muestras monofásicos. El proceso de síntesis se favorece también aplicando moliendas intermedias de homogeneización, de modo que se obtiene un sólido policristalino monofásico. La Fig. 3.2 muestra un esquema simplificado de los pasos que conforman el método de síntesis cerámica.

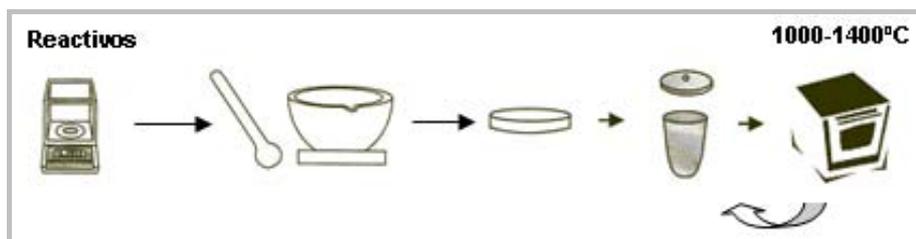


Fig. 3.2. Ruta del proceso de síntesis por método cerámico.

Se han desarrollado métodos alternativos, tales como los métodos de la coprecipitación, sol-gel, liofilización, etc. Todos ellos tienen en común la presencia de un precursor, como producto intermedio, y el rebajar la temperatura de preparación de la fase deseada. Muchas veces se obtiene la fase deseada sólo cuando se recurre a estos métodos alternativos, pues a la temperatura de preparación en el método cerámico la fase deseada podría no formarse o descomponer.

3.1.2. Métodos de sol-gel

En el método del sol-gel se consigue, además de un tamaño de grano mucho más pequeño que por molienda manual, que haya una mezcla muy íntima de los reactivos (casi a nivel atómico) al estar presentes en cada grano todos los metales, idealmente en la relación estequiométrica nominal. Esto hace que aumente la velocidad de difusión y la velocidad de reacción de manera drástica. Existen diferentes variantes del método de sol-gel, a continuación se va a describir brevemente el método de Pechini o de citratos [2] que es el que se ha empleado en este trabajo. Básicamente consiste en la reacción entre un precursor metálico soluble en agua tipo alcóxidos, óxidos hidratados o carbonatos con ácido cítrico. De esta manera se obtienen complejos metal-citrato soluble lo que asegura una distribución homogénea de los metales. La formación de una resina al añadir un polimerizante (etilenglicol en nuestro caso) dota de elevada viscosidad a la disolución anterior. Por calcinación de esta resina orgánica se obtiene una ceniza inorgánica (formada por carbonatos, óxidos, oxo-hidróxidos, etc.) de tamaño de partícula muy pequeño y que conserva la distribución catiónica homogénea.

En concreto, en nuestro caso las cantidades estequiométricas de las sales adecuadas que contienen los metales deseados (salvo la sal de niobio) se disolvieron inicialmente en una disolución concentrada de ácido nítrico. La disolución se calienta en una placa calefactora (343 K) con agitación magnética hasta obtener un líquido transparente de color amarillo; el niobio se añade en forma de suspensión de cloruro de Niobio (V)*. Posteriormente y manteniendo en todo momento la agitación y calefacción, se adiciona el ácido cítrico como agente complejante en una proporción molar [AC]:[Metal]=3:1 y etilén-glicol como agente polimerizante.

En este punto desaparece la turbidez y se obtiene una disolución transparente de color amarillo. Se continúa la calefacción y agitación eliminándose la mayoría del disolvente (agua); cuando la disolución está bastante concentrada se produce la polimerización con desprendimiento de vapores nitrosos, dando lugar a la formación de la resina. Esta resina es sometida a una descomposición térmica, (normalmente en baño de arena, pero puede hacerse en una mufla), dando lugar a una ceniza en forma de polvo muy fino. Tras homogeneizar por molienda manual en mortero de ágata y se calienta entre 873 y 1073 K durante 6-12 horas en un crisol cerámico para eliminar cualquier resto de materia orgánica (ver Fig. 3.3). El sólido resultante, que muchas veces ya está formado por el material deseado, se tritura en mortero de ágata, se empastilla y se somete al tratamiento térmico final. En general cada muestra necesita una temperatura distinta, pero siempre son menores que las requeridas en el método cerámico; en nuestro caso hemos empleado la misma temperatura (1423 K) para obtener materiales de elevada cristalinidad.

* El NbCl_5 (99,9%, Aldrich) fue pesado dentro de una caja seca con atmósfera inerte para evitar su descomposición durante la pesada, y una vez expuesto al aire se disolvió muy lentamente en H_2O_2 (33%p-v, Panreac) para evitar una reacción violenta que produjera pérdida de reactivo.



Fig 3.3. Ruta del proceso de síntesis por método Pechini.

3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TÉRMICA

3.2.1. Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos-X sobre el material a estudiar y medir la intensidad de los haces de la misma energía que la del haz incidente que se proyectan desde la muestra en diferentes direcciones. Variando el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie del cristal (en realidad lo que interesa determinar es la dirección de observación con respecto a la dirección del haz incidente, pero por construcción los difractómetros mantienen constante la dirección del haz incidente moviendo la muestra y el detector) se producen interferencias constructivas y destructivas que dan lugar a un patrón de intensidad, propia de la estructura cristalina del material.

En un diagrama de difracción hay contenida toda la información de la estructura del material cristalino, que es de dos tipo: geométrica (esto es la periodicidad de la repetición del medio cristalino dada por su celda unidad) y relacionada con la disposición relativa de los elementos constituyentes del cristal (átomos, moléculas, spines).

La interpretación de los aspectos geométricos se hace por medio de las leyes de Laue de la que deriva la muy conocida ley de Bragg [3] que permite saber las direcciones en las que se producirán interferencias constructivas [4, 5]. Las intensidades de los máximos de difracción o picos de Bragg (interferencias constructivas) están relacionadas con la posición relativa de los elementos dispersores (átomos, moléculas, spines) en el cristal.

3.2.1.1. Método Rietveld

Este método [6-8] bautizado así en honor de su creador, fue propuesto en 1969 como una forma alterna para refinar (y en ciertos casos resolver) estructuras cristalinas a partir de difractogramas de muestras policristalinas.

Se basa en la minimización por mínimos cuadrados (u otro método estadístico adecuado) de las diferencias existentes entre el difractograma calculado y los datos obtenidos experimentalmente. Dicho método toma como objeto de análisis el diagrama de difracción completo, es decir, el conjunto de todos los pares intensidad (I_{obs}) - ángulo (2θ) que componen el perfil obtenido, por lo que permite extraer la máxima información existente en el difractograma.

El difractograma propuesto (modelo calculado) está parametrizado, de manera que la variación de dichos parámetros supone la modificación del modelo. Estos parámetros pueden ser divididos en dos grupos categorías principales: la primera engloba los parámetros de perfil que definen las posiciones, forma, anchura y la posible asimetría de los picos, además de factores tales como la orientación preferencial. El segundo grupo de parámetros, llamados estructurales describe el contenido de la celda unitaria. El proceso de refinamiento consiste en ir modificando de una manera ordenada los valores de los parámetros de modo que la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado sea mínima.

La calidad del ajuste usualmente se mide con factores residuales [9], los cuales expresan de diversas maneras la similitud de los patrones calculado y experimental. Otro indicador de calidad es el factor χ^2 que expresa cuan cerca se encuentra el acuerdo entre datos experimentales y calculados del mejor ajuste posible teniendo en cuenta la calidad estadística del diagrama experimental. En este trabajo se consideró un refinamiento satisfactorio cuando los valores de R_{wp} (residual de punto-a-punto pesado) están entre 2-10%, R_B (residual de las intensidades integradas de los picos de Bragg) está entre 2-7%, estando el valor χ^2 lo más próximo posible a la unidad.

3.2.1.2. Procedimiento experimental

La difracción de rayos-X se ha utilizado en sus más diversas variantes, esto es como herramienta analítica para identificar las fases presentes y su cuantificación; así como para el estudio estructural de los materiales: determinación de la simetría, (grupo espacial), los parámetros de red y posiciones atómicas (así como parámetros térmicos).

En todos los casos el tamaño del paso y el tiempo de medida se eligieron de forma que se aseguraran una resolución y estadística suficientes.

El tratamiento de los difractogramas se llevó a cabo por el método de Rietveld [6, 7] utilizando los programas FULLPROFF [10] y WinPlotr para visualización de los difractogramas [11].

Para la identificación de las fases y representación de las estructuras se ha hecho uso, además, de los programas: Diamond (v. 2.1c), Atoms (v.5.0), base de datos ICSD y JCPDS (International Centre for Diffraction Data) [12].

Se han utilizado tres difractómetros de rayos-X (veáse las Fig. 3.4, 3.5 y 3.6):

a) Bruker D8, usando una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) con un monocromador primario de germanio y equipado con un detector sensible a la posición (PSD) MBraun PSD-50M. Este difractómetro pertenece a la Universidad CEU San Pablo (veáse Fig. 3.4).

b) Stoe Stadi P, usando una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Este difractómetro pertenece a la Universidad de St. Andrews (UK) (veáse Fig. 3.5).

c) Philips X'Pert MPD, con un monocromador curvado de Cu (para eliminar la contribución de $\text{K}\beta$) y equipado con un detector miniproporcional, plataforma multipropósito, cambiador automático de muestras y doble goniómetro, que forman parte del CAI de DRX de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) (veáse Fig. 3.5).



Fig. 3.4. Difractómetro BRUKER D8.



Fig. 3.5. Difractómetro Stoe Stadi P.

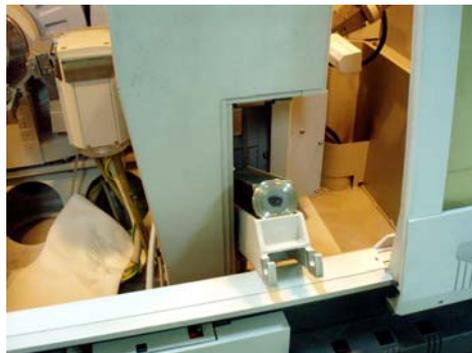


Fig. 3.6. Difractómetro PHILIPS X'Pert MPD.

Preparación de las muestras según el difractor de rayos-X utilizado

- a) Bruker D8: las muestras en polvo, previamente molidas, se prepararon en porta-muestras de vidrio o de aluminio (cuando se disponía de suficiente material). En la Fig. 3.4 se aprecian dichos porta-muestras.
- b) Stoe Stadi P: las muestras se preparaban en porta-muestras de plástico dispersando la muestra en polvo con vaselina. En la Fig. 3.5 se muestra uno de estos porta-muestras.
- c) Philips X'Pert MPD: las muestras se preparaban en porta-muestras de silicio dispersando la muestra en polvo con acetona. En la Fig. 3.6 aparece uno de estos porta-muestras montado en el cambiador automático.

3.2.2. Microscopía electrónica

Se utilizaron dos técnicas habituales en microscopía electrónica: de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). En la Fig. 3.7 se representa la resolución de diversas técnicas de microscopía.

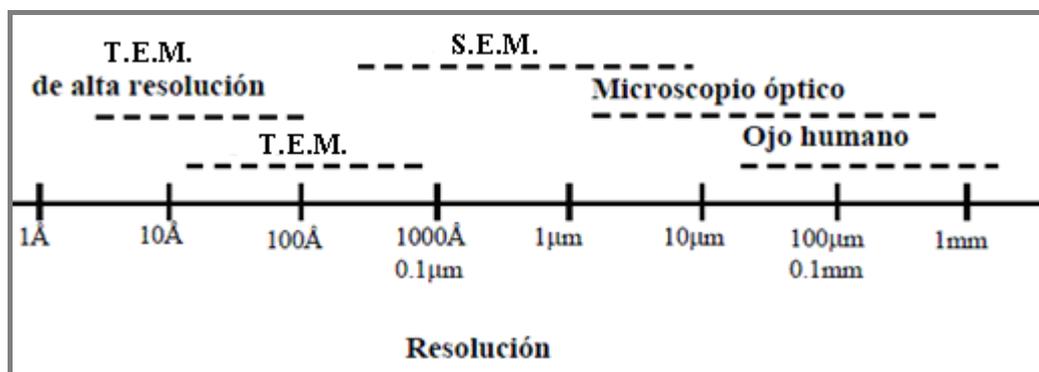


Fig. 3.7. Resolución de diversas técnicas de microscopía.

3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En SEM, un haz incidente de electrones se desplaza a lo largo y ancho de la superficie de una muestra efectuando un barrido. Cuando los electrones chocan con la muestra se genera una variedad de fenómenos. Mediante el uso de detectores se generan señales que permiten obtener una imagen de la superficie o bien la composición elemental de la muestra. Las tres señales que proporcionan la mayor cantidad de información en SEM son las provenientes de los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y los rayos-X [13]. En cuanto a la resolución depende de distintos factores como el tamaño del haz de electrones, la cantidad de electrones secundarios o retrodispersados y de la relación señal/ruido.

Electrones secundarios

En la Fig. 3.8a se muestra cómo un electrón primario interactúa con un electrón en la muestra y lo expulsa con cierta cantidad de energía cinética. Si el electrón expulsado estaba débilmente ligado, (por lo general aparece con sólo unos pocos eV (<50) de energía) se llama electrón secundario. Debido a que los electrones tienen poca energía sólo pueden escapar de la muestra si se generan cerca de la superficie. Los electrones secundarios producen una imagen fácilmente interpretable de la superficie. El contraste en la imagen está determinado por la topografía de la muestra. Se puede obtener una imagen de alta resolución por un pequeño diámetro del haz de electrones primario [13].

Electrones retrodispersados

Si el electrón primario interactúa con el core de un átomo de la muestra, éste puede ser dispersado en cualquier dirección con poca pérdida de energía. Algunos son devueltos hacia atrás permitiendo ser detectados, como se muestra en la Fig. 3.8b. Estos electrones retrodispersados son mucho más energéticos que los secundarios y así pueden provenir de una mayor profundidad en la muestra. Así, estos electrones no aportan tanta información topográfica como los secundarios; además, debido a que estos electrones son emitidos desde una profundidad en la muestra, la resolución de la imagen no es tan buena como la de los electrones secundarios [13].

Como la principal influencia en la fuerza de la señal de retrodispersión es el número atómico medio en el volumen de la interacción, cuanto mayor es el número atómico de un átomo, mayor es la señal de retrodispersión. El contraste de la imagen producida está determinado por el número atómico de los elementos de la muestra.

Por lo tanto, la imagen puede mostrar la distribución de las diferentes fases presentes cuando éstas contienen elementos de muy distinto número atómico. Las zonas con menos número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico promedio.

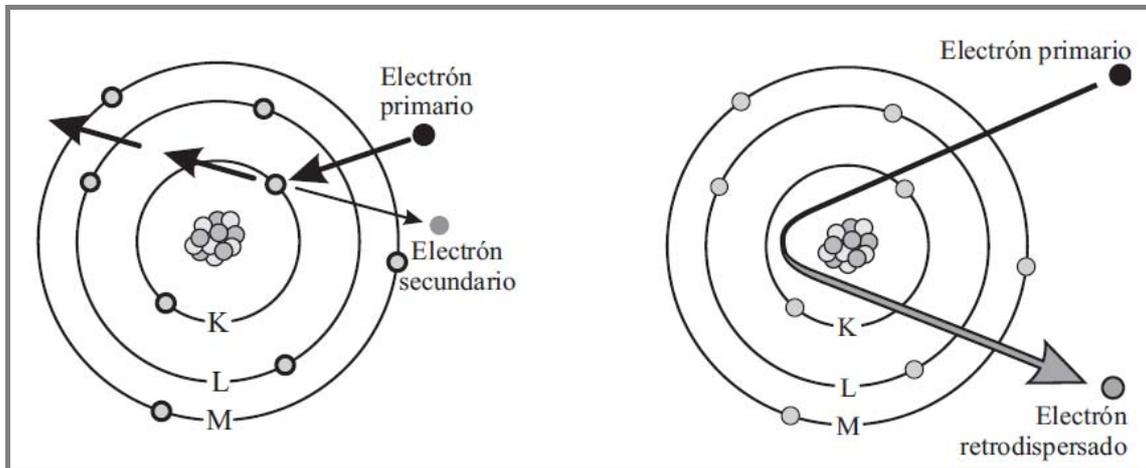


Fig. 3.8. Generación de electrones secundarios (a) y retrodispersados (b) [14].

Rayos-X característicos

Cuando un electrón es expulsado de una capa atómica interior por la interacción con un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ión en un estado excitado. A través de un proceso de relajación este ión excitado cede energía para volver al estado fundamental. El proceso más probable en la mayoría de los casos es una serie de transformaciones en cada uno de los cuales un electrón de una capa exterior "cae" en una vacante de una capa interior.

Cada caída resulta en una disminución de la cantidad específica de energía, dada por la diferencia energética entre la capa vacante y la capa desde la que procede el electrón. Para las capas interiores de alta energía, el tránsito se acompaña de una emisión de rayos-X de energía característica, como se muestra en la Fig. 3.9. Cada elemento presenta un espectro propio de emisión de rayos-X que se puede utilizar como señal para analítica.

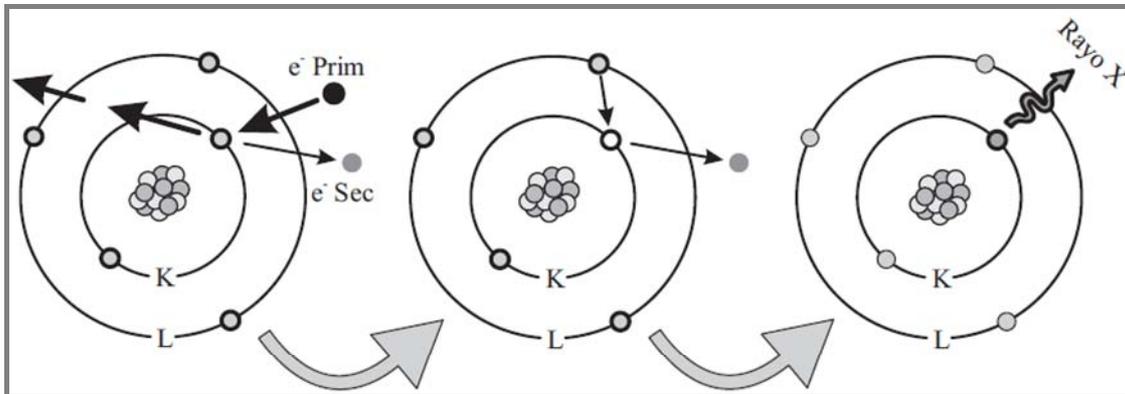


Fig 3.9. *Proceso de generación de rayos X [14].*

La detección y medición de la energía permite el análisis elemental (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos -X o EDS). EDS puede ofrecer un análisis cualitativo rápido o, con los patrones adecuados, el análisis cuantitativo de la composición elemental, con una profundidad de muestreo de 1-2 micras.

Los rayos-X también pueden ser utilizados para formar mapas o perfiles de línea, que muestran la distribución elemental a lo largo de una línea sobre la superficie de la muestra [13-15].

En este trabajo el análisis por SEM de la superficie de las pastillas sinterizadas ha permitido obtener información acerca de la morfología de los granos, de la rugosidad y porosidad de las pastillas, información relevante para la realización e interpretación de las medidas eléctricas, como se comentará más adelante., Para ello, se usó un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JM-6400 con una tensión de aceleración de 0,2 a 40 KV con filamento de wolframio y una resolución de 35 Å a una distancia de trabajo de 8 mm y 35kV. Este microscopio lleva acoplado un analizador EDS (Oxford Inca), que permiten hacer estudios de composición puntuales o por regiones, “line profile” y “mapping”. Este equipo pertenece al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

Preparación de muestras

Para los estudios morfológicos de las superficies de las pastillas sinterizadas, éstas se recubrieron de una fina capa de oro ($<100 \text{ \AA}$) mediante sputtering en un aparato Emitechk 550X. Este recubrimiento es necesario para eliminar o reducir la carga eléctrica que se crea rápidamente en la superficie de una muestra no conductora cuando se barre con un haz de electrones de alta energía. En los casos en los que interesaba llevar a cabo análisis químicos, las pastillas fueron recubiertas por evaporación de carbono (en lugar de oro, lo que evita interferencias) en un equipo Balzars MED018.

3.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia un cristal delgado de la muestra con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía es del orden de cientos de keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a las interacciones ya comentadas anteriormente con emisión de electrones y/o energía en forma de rayos-X. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para dar lugar a diagramas de difracción; la focalización con lentes electromagnéticas de estos haces difractados permite formar imágenes directas del material. De ese modo se puede obtener información acerca de la estructura cristalina (a corto alcance, ya que la longitud de coherencia de los electrones es un par de ordenes de magnitud menor la de los rayos-X o neutrones) así como de efectos microestructurales. Por su parte la emisión de rayos-X característica permite determinar la composición elemental de la muestra.

El equipo empleado para el estudio de las muestras en polvo fue un microscopio electrónico de transmisión de 200 KV JEOL JEM 2000 FX, con resolución punto a punto de $3,1 \text{ \AA}$ y modos de operación TEM y STEM.

Dotado de varios porta-muestras que permiten inclinar 45°, enfriar hasta -469 K y calentar hasta 1073 K y de un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDS). La fuente de electrones es de LaB₆. El microscopio que se ha usado pertenece al Centro de Microscopía Electrónica de la UCM.

Preparación de muestras

Las muestras de polvo a estudiar se dispersaron en un medio alcohol (n-butanol, disolvente suficientemente volátil) y posteriormente se depositaron sobre una rejilla de cobre o níquel cubierta a su vez con una película de carbono (*Holey Carbon film*) sobre la que se depositan los cristalitas de la muestra.

3.2.3. Análisis térmico

A lo largo de esta memoria se emplearon dos equipos para la caracterización térmica de materiales: un analizador termogravimétrico NETZSCH STA 409 PC *Luxx*[®] (TG/ATD) y una balanza Cahn Vacuum electrobalance System D-200. Los dos equipos pertenecen a la Universidad CEU San Pablo. Las características técnicas de cada uno se describen a continuación.

3.2.3.1. Medidas termogravimétricas (TG/DTA)

El análisis térmico diferencial (DTA) se basa en el registro de los cambios de temperatura que tienen lugar cuando una muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante y en una atmósfera controlada, con respecto a una sustancia referencia térmicamente inerte.

Por otra parte, con el análisis termogravimétrico (TG) se detectan las variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico frente al mismo patrón y suministra información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los materiales bajo estudio.

Las curvas de DTA y TG se obtuvieron simultáneamente en un termoanalizador Netzsch STA-409 PC Luxx[®]. Este sistema está equipado con un horno de SiC que puede operar desde temperatura ambiente hasta los 1823 K (se usan crisoles alúmina), con rampas de calentamiento/enfriamiento hasta 50 K/min y una balanza con una resolución digital de 2 µg/dígito. Este sistema simultáneo de TG/DTA se ha utilizado para estudiar la estabilidad térmica de los materiales, la determinación del grado de hidratación en reactivos de partida, procesos de reducción y re-oxidación en distintas atmósferas usándose flujos de aire, O₂ o 5%H₂/Ar.

En la Fig. 3.10 se muestra el esquema de un aparato de análisis térmico como el disponible en nuestro laboratorio.

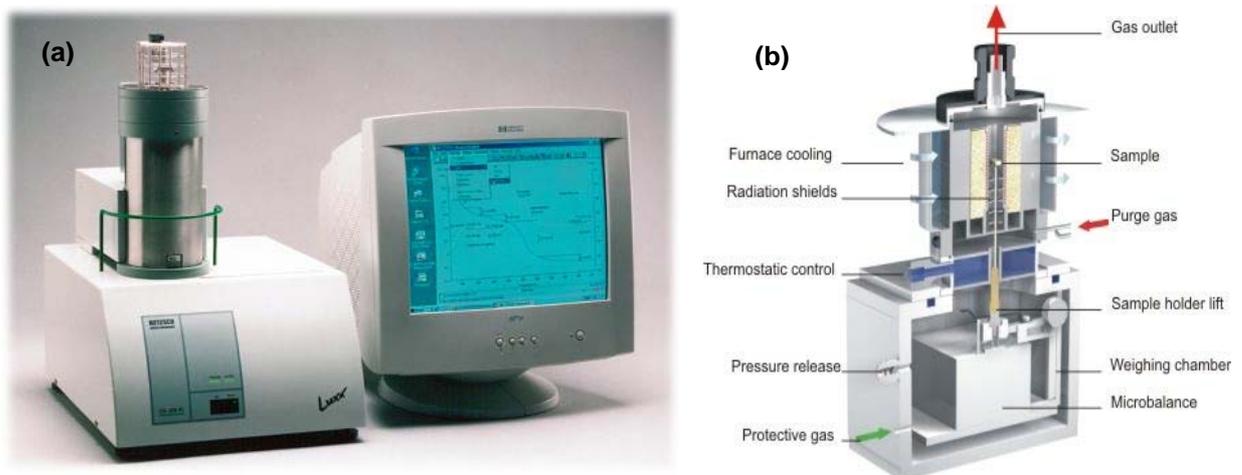


Fig. 3.10. Aparato de análisis térmico Netzsch STA 409 PC Luxx[®] (a) y esquema (b).

3.2.3.2. Análisis con balanza Cahn

El sistema termogravimétrico consiste en una balanza Cahn Vacuum electrobalance System D-200, que permite trabajar en diferentes atmósferas estáticas a presiones por debajo de la atmosférica utilizando para ello controladores de flujo másico de gases MFC (Mass Flow controllers).

Para el presente estudio se han realizado ensayos de reducción (experimentos estáticos) en atmósfera de He (60%)-H₂(40%) desde temperatura ambiente hasta 1173 K a 5 K/min y ensayos de reoxidación en aire hasta 1173 K.

El diseño de la balanza es asimétrico, por uno de los tubos de la balanza circulan los gases reactivos en los experimentos dinámicos o durante el proceso de llenado en los estáticos. La muestra se suspende de uno de los brazos de la balanza y del otro se suspende un material inerte de masa similar que actúa como material de referencia y contrapeso. Todo el conjunto se monta sobre una mesa antivibratoria. La muestra se ubica en un crisol de cuarzo que, a su vez esta suspendido de un hilo de Pt-10%Ni sujeto al brazo de medida. El crisol y el hilo de están centrados en relación con el tubo de medida. Por debajo del crisol se ubica un termopar tipo K.

Un horno eléctrico (Energon HLT-60/200/11), con capacidad para operar hasta 1273 K, se encuentra montado sobre rieles verticales que permiten su desplazamiento para el ajuste del horno.

En la Fig. 3.11 se presenta el esquema de una balanza Cahn como la disponible en el laboratorio.

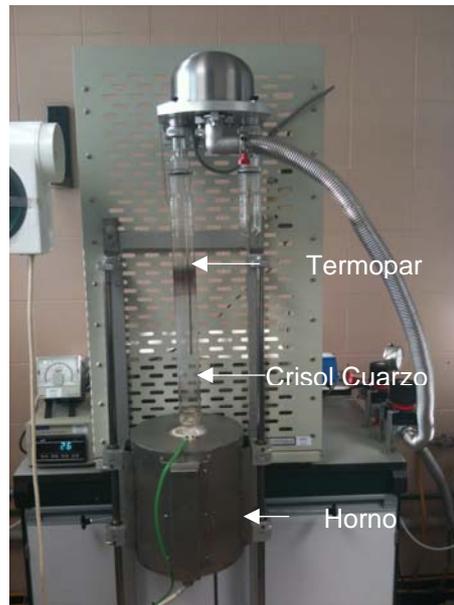


Fig. 3.11. *Balanza Cahn Vacuum electrobalance System D-200.*

3.3. PREPARACIÓN DE PASTILLAS

Para llevar a cabo la caracterización eléctrica de los materiales obtenidos se necesita el uso de compactos sinterizados suficientemente densos. Para ello, es necesario seguir un proceso de preparación del polvo de partida mediante molienda, conformado de las muestras en verde y sinterizado.

3.3.1. Molienda

La molienda consiste en la fractura de los granos de material para aumentar la homogeneidad del polvo, reducir el tamaño de grano y facilitar la posterior densificación para el proceso de sinterizado [16]. En nuestro caso se ha conseguido mediante el impacto sucesivo de las bolas de un molino de bolas de circona en contenedores del mismo material, La reducción conseguida, es decir, el tamaño de grano del polvo final, es función directa de la velocidad y tiempo del tratamiento mecánico.

La molienda se realiza en un molino de bolas planetario Fritsch Pulverisette 7 durante una hora a 670 r/min. Se usaron 2 bolas de circonita (15.3 mm de diámetro, 10.5 g) por contenedor y acetona como elemento dispersante (Fig. 3.12).

Después de la molienda, se decanta la suspensión y se seca en una estufa a la temperatura de 333 K, obteniéndose un material muy fino que está dispuesto para preparar las pastillas, que podrán alcanzar valores de densificación adecuados tras el proceso de sinterización.

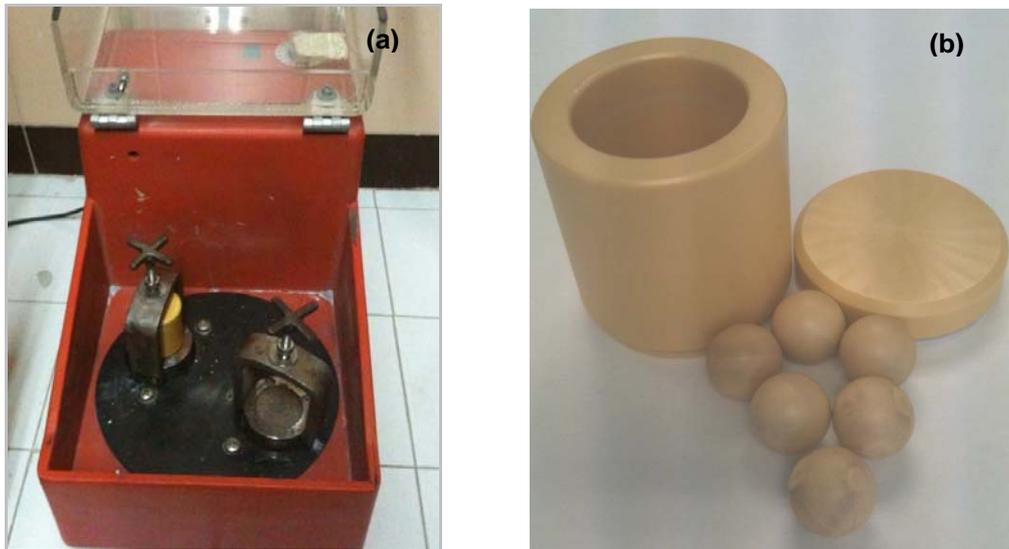


Fig. 3.12. (a) Molino de bolas planetario Fritsch Pulverisette 7y (b) Contenedor y bolas de circonita usados para molino de bolas.

Relación $masa_{(bolas)}/masa_{(muestra)} = 21/5$ y $volumen_{(contenedor)}/volumen_{(bolas)} = 30/3.7$

3.3.2. Conformado de las muestras en verde

Los objetivos básicos de la etapa de conformado son reducir la porosidad, densificar uniformemente, y producir la geometría deseada de los materiales.

La elección del tipo de conformado depende de las propiedades de compactación del material y por eso en algunos casos fue necesaria la utilización de aglutinantes (disolución saturada de polivinilalcohol en agua, 4%, PVA). Este método se ha utilizado para materiales que se presentan en forma de polvo integrado por micropartículas muy difíciles de aglutinar cuando no se incorporaba un aditivo aglomerante. El PVA aporta al material las propiedades mecánicas necesarias para conformarlo como pastillas cilíndricas y además este aglutinante desaparece durante el calentamiento del sinterizado de la muestra.

En el conformado se distinguen tres fases:

1- En la fase de llenado, los diversos troqueles de acero inoxidable endurecido 440 c (8 y 13 mm de diámetro) se llenan (unos 2-3 mm) con el polvo muy fino que se ha mezclado previamente.

2- En la fase de compresión, el conformado de las muestras en verde se realizó mediante procedimientos mecánicos de prensado uniaxial:

- El Prensado uniaxial de simple efecto consiste en la compactación de una masa de polvos, introducidos en un molde rígido al aplicar una presión externa por el pistón superior, en nuestro caso de 1-2 tons/cm² durante tiempos cortos (20-40s)

- Prensado uniaxial de doble efecto (presión aplicada simultáneamente por los dos extremos). Se utilizó cuando en el prensado uniaxial de simple efecto no se consiguieron densidades de pastilla aceptables. La presión máxima que se puede aplicar es de 30 tons/cm² durante 1 ó 2 minutos.

3- En la fase de expulsión: una vez se ha alcanzado la geometría adecuada por el troquel y la altura prefijada, se extrae lo que constituye la pastilla en verde.

El proceso requiere que la pastilla en verde tenga la suficiente resistencia para permitir su manipulación.

3.3.3. Sinterización

Las pastillas en verde se sometieron a un tratamiento isotérmico a una temperatura de sinterización, T , habitualmente cercanas a las de síntesis, con velocidades de calentamiento y enfriamiento adecuadas y una atmósfera del horno controlada durante el tiempo de operación.

Por medio de la sinterización, la pastilla en verde se transforma en una pastilla con la compacidad y la resistencia mecánica necesarias para el análisis de microscopía electrónica de barrido y la caracterización eléctrica.

Las sinterizaciones se llevaron a cabo en los hornos siguientes:

- Horno Carbolite 1400 modelo RHT-14/3, T^a máx = 1673 K (Vatios 4500).
- Horno tubular Carbolite modelo MTF 12/38/400, T^a máx = 1473 K (Vatios 1600) conectado a un sistema de flujo de gases.

Para analizar el grado de sinterización se determinó inicialmente un parámetro fundamental, la densidad relativa calculada a través de:

$$\rho_{rel} = \rho / \rho_c \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde: ρ es la densidad aparente alcanzada durante la sinterización del compacto y ρ_c es la densidad cristalográfica del material en cuestión.

- La densidad cristalográfica de cada material se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho_c = (Z \cdot M / N_A \cdot V) \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde Z es el número de fórmulas en la celda unidad, M el peso molecular, N_A el número de Avogadro y V el volumen de la celda unidad.

- La densidad aparente de los compactos sinterizados, ρ , se determinó mediante dos métodos:

1- Por medida directa de las dimensiones geométricas de la pieza. Siendo en nuestro caso todas las piezas pastillas cilíndricas, la densidad aparente viene dada mediante la siguiente relación:

$$\rho = m/V = m / (\pi \cdot r^2 \cdot h) \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde m es la masa de la pastilla, r es su radio y h el grosor.

Para la medida de las dimensiones de las pastillas se ha utilizado un Micrómetro Digimatic (Mitutoyo 0-25 mm, 0.001 mm).

2- Mediante el método de Arquímedes usando agua como medio líquido. Este método está especialmente indicado para evitar errores típicos del método geométrico cuando las pastillas no son regulares o presentan faltas de material. Al tratarse de materiales con una cierta porosidad superficial (el método no es válido cuando la pastilla presenta porosidad abierta), antes de su inmersión en agua deben recubrirse con una laca transparente (RS-569-307) para sellar la porosidad superficial. Posteriormente la medida se lleva a cabo utilizando una cesta suspendida en un brazo de una balanza de precisión Sartorius (Fig. 3.13) con un error de 0.0001 g que permite medir la masa de las muestras sumergidas en agua. La expresión de la densidad aparente viene dada por:

$$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) = M_a / [((M_b - M_c) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}) - ((M_b - M_a) / \rho_{\text{sellante}})] \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde

M_a = masa de la muestra sinterizada

M_b = masa de la muestra sinterizada y recubierta con laca

M_c = masa de la muestra sumergida en agua

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = densidad del agua a la temperatura de ensayo

ρ_{sellante} = densidad de la laca ($1.10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)



Fig. 3.13. Balanza Sartorius (CPA224S, Máx 220 y $d= 0.1\text{mg}$).

La comparación entre ambas determinaciones ofrece un criterio sobre la validez de las medidas de densidad de un compacto. Así, los valores determinados por ambos métodos deben ser próximos (típicamente el método de Arquímedes proporciona valores de densidad relativa 3 a 5 puntos porcentuales mayor que el método geométrico). Esto sólo ocurre para valores de densidad geométrica superiores al 75%, por debajo de este valor la porosidad abierta de la pastilla es muy elevada desvirtuando el fundamento del método de Arquímedes, que deja de ser aplicable con esta sencilla metodología e instrumental.

3.3.4. Condiciones de Reducción

La atmósfera del horno de sinterización también desempeña un papel determinante sobre la microestructura final del compacto y por tanto en sus propiedades mecánicas.

En algunos materiales estudiados en este trabajo (materiales previamente reducidos), la sinterización de las pastillas prensadas se realizó en un horno tubular con atmósfera reductora de 5% H_2 /Ar. En estos casos no es posible el uso de ningún aglutinante como el PVA, ya que la atmósfera reductora produce la descomposición parcial y contaminación con carbón (básicamente en forma de grafito o grafito amorfo) del aglutinante orgánico modificando las propiedades eléctricas de la pastilla.

3.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica es fundamental para estudiar las diferentes contribuciones a la conductividad, cómo afectan las distintas atmósferas de trabajo a dicha conductividad y el rango de estabilidad de los materiales con vista a su eventual aplicación como materiales para SOFC.

Generalmente, la conductividad total de un óxido conductor es suma de varias contribuciones: iónica y electrónica. Para los electrolitos aplicados a pilas de combustible es deseable que la contribución iónica sea lo más alta posible para evitar las pérdidas óhmicas en la celda. Mientras que la contribución electrónica debe ser muy pequeña para que no haya cortocircuito entre el ánodo y el cátodo y la consecuente pérdida de eficiencia de la pila. Por tanto, para un electrolito sólido es importante conocer los números de transporte iónico ($t_i = \sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e)$) o electrónico ($t_e = 1 - t_i$) de cada una de las especies conductoras presentes en función de la temperatura, y la presión parcial de O_2 .

Para este estudio se han empleado diferentes técnicas de caracterización que se describen detalladamente a continuación. La mayor parte de estas técnicas se han ido introduciendo en la universidad CEU San Pablo durante el transcurso del trabajo experimental de esta memoria.

3.4.1. Medidas eléctricas de corriente continua (DC). Método de 4-puntas

La conductividad eléctrica es una magnitud característica de cada material que se puede determinar conociendo la resistencia eléctrica al paso de una corriente. Para un conductor electrónico puro, con una geometría determinada, la resistencia eléctrica de la muestra (R) se puede calcular mediante la ley de Ohm (se obtiene del cociente $R=V/I$), siendo la conductividad:

$$\sigma \text{ (S}\cdot\text{cm}^{-1}\text{)} = L/(SR) \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde L es el espesor de la muestra, S su superficie y R la resistencia eléctrica.

Sin embargo, en aquellos materiales que son buenos conductores (metálicos o aquellos que posean conductividades superiores a $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) este método de 2-puntas no se puede utilizar ya que las muestras con estos órdenes de conductividad pueden presentar valores de resistencia igual o inferiores a los contactos-electrodos, de manera que la medida de la conductividad quedaría falseada. Típicamente se comete un error despreciable al utilizar el método de dos puntas si la resistencia de la pastilla es al menos dos órdenes de magnitud superior a la del dispositivo de medida (jig). Así, para materiales muy conductores se utiliza la técnica de 4-puntas, realizadas mediante cuatro electrodos emparejados dos a dos (Fig. 3.14), se elimina el efecto de los electrodos sobre la muestra. La distancia entre los electrodos es siempre constante, y aplicando un cierto voltaje entre los electrodos más extremos, medimos la intensidad que circula y medimos la diferencia de potencial que aparece entre los electrodos interiores. De esta manera, la corriente que fluye

entre los electrodos internos es virtualmente nula si se dispone de un voltímetro con alta impedancia de entrada, no hay caída de potencial en ellos y se elimina su contribución a la resistencia total del sistema.

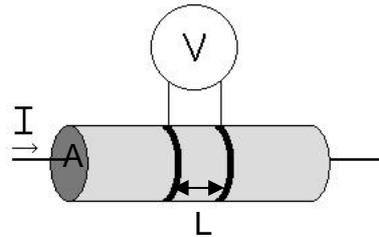


Fig. 3.14. Esquema de la medida de conductividad por el método de 4-puntas: dos electrodos en los extremos por los que se hace pasar la corriente y dos electrodos centrales en los que se mide la caída de potencial.

Para las medidas de conductividad DC con 4-puntas se utilizó como fuente de corriente un *Keithley 220 Programmable* y para el potencial un Voltímetro digital *Keithley 182*.

3.4.2. Medidas eléctricas en corriente alterna (AC). Espectroscopia de Impedancia eléctrica (*EIS*)

El método más común que se utiliza para medir la conductividad eléctrica en un conductor iónico o mixto es el de la espectroscopía de impedancia eléctrica (*Electrical Impedance Spectroscopy, EIS*) [17].

Esta técnica [18] consiste en aplicar una señal eléctrica (de potencial o intensidad de corriente conocidos) de tipo sinusoidal, con un pulso variable en el tiempo (t) a un material o a una interfase (sólido-sólido, sólido-líquido) y observar la respuesta del mismo (la intensidad de corriente o el potencial resultantes) para determinar el comportamiento eléctrico o electroquímico del sistema (Fig. 3.15) y estudiar la relación que hay entre la señal de entrada y la de salida (impedancia).

A partir de los datos obtenidos se analizan los distintos modelos disponibles, intentando ajustar dichos datos con parámetros que ayuden a interpretar el comportamiento del sistema.

3.4.2.1. Principios básicos de la técnica

El campo alterno aplicado sobre la muestra es de la forma:

$$E(t) = E_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

siendo E_0 la amplitud del voltaje aplicado y ω la frecuencia angular variable.

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

$$I(t) = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \theta)} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

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

Se define la impedancia, como el cociente entre el voltaje $E(t)$ y la intensidad $I(t)$:

$$Z(\omega) = E(t) / I(t) = |Z| e^{(-i\theta)} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

La impedancia expresada en forma vectorial, puede separarse en componentes real (en fase) e imaginaria (en cuadratura) en el plano complejo de impedancias, como:

$$Z(\omega) = |Z| \cos\theta - i |Z| \sin\theta = Z' - i Z'' \quad (\text{Ec. 3.9 y Fig. 3.15})$$

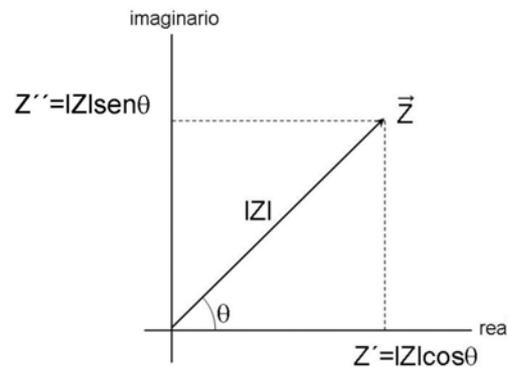


Fig. 3.15. Esquema de las componentes real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia.

3.4.2.2. Transformada de Kramers-Kronig (K-K).

Las relaciones de Kramers-Kronig [19] simplemente son unas expresiones matemáticas que relacionan la parte real (Z') con la parte imaginaria (Z'') de la impedancia, (Ec. 3.10) y (Ec. 3.11). De tal manera que es posible obtener los valores de la impedancia real o imaginaria, calculada a partir de la otra componente. Si se superponen ambas, calculadas y experimentales, indicaría que los datos son consistentes, si no se superponen indicaría errores en los datos experimentales y por consiguiente estos deberían de ser eliminados.

$$Z'(w) = R_{\infty} + \frac{2}{\Pi} \int_0^{\infty} \frac{x \cdot Z''(x) - w \cdot Z''(w)}{x^2 - w^2} dx \quad (\text{Ec. 3.10})$$

donde $R_{\infty} = Z'(\infty)$. De igual manera la parte imaginaria, $Z''(w)$ se obtiene de la parte real como:

$$Z''(w) = \frac{2w}{\Pi} \int_0^{\infty} \frac{x \cdot Z'(x) - Z'(w)}{x^2 - w^2} dx \quad (\text{Ec. 3.11})$$

Para que a los datos les sea aplicable la transformada es necesario que cumplan tres condiciones [20]:

- ◆ Deben de ser causales: la medida sólo es debida a la señal aplicada, por lo que el resto de parámetros del sistema (temperatura, pH...) deben de permanecer constantes.

- ◆ El sistema debe de ser lineal: el sistema no debe generar respuesta a altas frecuencias.

- ◆ El sistema debe de ser estable: no deben de existir cambios con el tiempo. Normalmente esta es la condición que casi siempre se incumple. Por ejemplo medidas obtenidas muy rápidamente después de un cambio de temperatura o presión parcial de oxígeno.

Ambas partes de la impedancia, real e imaginaria, deben tener valores finitos en todo el rango de frecuencias medido. El principal problema para su aplicación es la obtención de R_{∞} , es decir de la parte real de la impedancia a frecuencia infinita, lo cual es experimentalmente imposible, sin embargo se han propuesto alternativas matemáticas que facilitan dichos cálculos [19].

El cumplimiento de las hipótesis anteriores puede ser verificado mediante el empleo de las relaciones de Kramers-Kronig (K-K) [21, 22] método frecuentemente empleado para la validación de los conjuntos de datos provenientes de una medida de espectroscopia de impedancias [23, 24].

3.4.2.3. Interpretación por circuitos equivalentes

En este trabajo los diagramas de impedancia se interpretan con ayuda de modelos basados en circuitos equivalentes, que permitirán separar la respuesta en diferentes partes relacionadas con los diferentes procesos [25]. Este método es extraído de la ingeniería eléctrica y ampliamente descrito por Boukamp [26] y Macdonald [27]. Consiste en construir mediante el uso de elementos pasivos como condensadores (C), resistencias (R) e inductancias (L), un circuito que ajuste su respuesta de impedancia a la obtenida del sistema experimental. Con estos circuitos equivalentes, se puede obtener información sobre propiedades intrínsecas de los materiales, tales como la conductividad específica, la constante dieléctrica, el coeficiente de difusión química, etc.

En la Tabla 3.1 se recogen los principales fenómenos físicos representados por cada elemento eléctrico [18].

Tabla 3.1. Relación de los fenómenos físicos por cada elemento eléctrico.	
COMPONENTE	FENÓMENO
R [Ohmios]	Pérdidas o disipación de energía, conductividad electrónica, barreras de potencial, etc.
L [Henrios]	Acumulación de energía magnética, autoinductancia, etc.
C [Faradios]	Acumulación de energía electrostática, acumulación de portadores de carga, etc.
Warburg	Difusión semi-infinita, etc.
CPE (Elemento Constante de Fase)	Distribución exponencial de constantes de tiempo.

Hasta ahora hemos considerado los elementos del circuito equivalente como ideales. En la práctica existe una distribución de propiedades en el espacio que no permiten ajustar con exactitud un comportamiento real con un circuito que consta únicamente de una resistencia y un capacitor (RC), debemos introducir un elemento que tenga en cuenta esta distribución espacial: son los elementos de fase constante o CPEs (Constant Phase Element) [28] para modelar las pseudo-capacitancias, ya que los procesos reales no presentan un valor único de tiempo de relajación, sino más bien una distribución de frecuencias [29, 30] En general los exponentes de los CPEs, en los casos reales, poseen valores en el intervalo, $0 \leq n \leq 1$, y se aproximan a $n = 1$ cuando hablamos de capacidades puras.

Un circuito equivalente con tres o más elementos puede ser reorganizado de diferentes maneras rindiendo exactamente la misma impedancia para todas las frecuencias [25], ver Fig. 3.16. Para cada conjunto de conexiones, los valores de los elementos individuales deben ser diferentes, *¿cómo saber entonces que colección de resultados describe adecuadamente el sistema?*

Como criterio general siempre se elegirá aquel modelo teórico que no sea demasiado complicado (con similar calidad de ajuste posean menos elementos), que relacione las medidas empíricas con los circuitos equivalentes y que ofrezca un significado físico apropiado a los parámetros obtenidos.

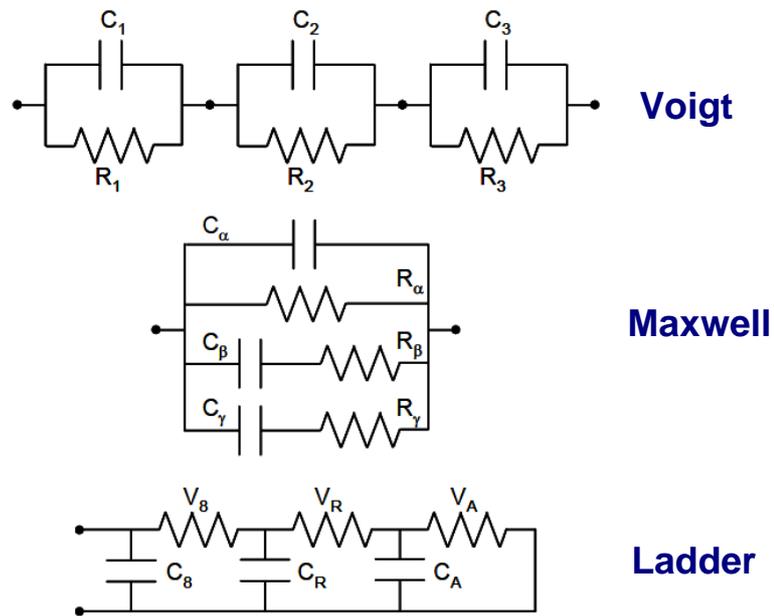


Fig. 3.16. Circuitos equivalentes que presentan la misma impedancia para todas las frecuencias [19].

Macdonald [25] en su libro de 1987 ya establece que es posible traspasar un modelo de circuito equivalente a otro, realizando algunos ajustes a los elementos del circuito. De esta forma, es posible tener un circuito eléctrico muy simple, que es equivalente a otro muy complejo. Por tanto, es necesario evitar ambigüedades, utilizando modelos simples, útiles e interpretables.

Existen sofisticados programas informáticos que permiten encontrar, por medio de métodos de ajuste por regresión no lineal, los circuitos eléctricos que mejor describen unos determinados resultados experimentales. Entre dichos programas se podría destacar los desarrollados por B. A. Boukamp (Equivalent Circuit) [31, 32] y por J. Ross Macdonald (LEVM) [33] y el Zview [34].

¿Cómo se identifican los diferentes procesos a partir de los datos de EI?

La asignación de cada circuito (RC) a un determinado proceso se hace a partir de los valores de capacidad [35] .

La mejor solución es una vez obtenidos los valores de R (la resistencia, Ω), CPE (Q, la pseudo-capacitancia del CPE) y n (exponente que indica el grado de desviación ideal del comportamiento puro del capacitor) característicos de cada proceso, que están relacionados con la frecuencia de relajación angular (la frecuencia de pico, $\omega_i = (R_i C_i)^{-1} = (R_i Q_i)^{-1/n_i}$), aplicar la siguiente expresión: $C_i = (R_i)^{(1-n_i)/n_i} \cdot (Q_i)^{1/n_i}$ y obtener la capacidad ideal asignada al mismo, la cual es comparable con cualquier otra capacidad ideal. Posteriormente se podría utilizar la Tabla 3.2, que resume los valores típicos de capacidad para los diferentes procesos de un material cerámico [35], para su clasificación si fuera requerida.

Tabla 3.2. Valores de capacidad para los diferentes procesos de un material cerámico.	
PROCESO	CAPACIDAD (F·cm⁻¹)
Interior de grano	10⁻¹²
Fases secundarias	10⁻¹¹
Frontera de grano	10⁻¹¹ – 10⁻⁸
Interior de grano en ferroeléctricos	10⁻¹⁰ – 10⁻⁹
Capa superficial	10⁻⁹ – 10⁻⁷
Interfase muestra-electrodo	10⁻⁷ – 10⁻⁵
Reacciones electroquímicas	10⁻⁴

Según la teoría del condensador de placas plano-paralelas, la capacidad es directamente proporcional al área de las placas (A) e inversamente proporcional a la distancia entre ellas (L) según la expresión:

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot (A / L) \quad (\text{Ec. 3.12})$$

donde ϵ_r es la permitividad del medio entre las placas y ϵ_0 la del vacío.

Para valores típicos de permitividad de materiales no ferroeléctricos y valor de $(L/A)=1 \text{ cm}^{-1}$, los valores de capacidad se encuentran en torno a $10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$, valor asignable al interior de grano. A partir de dicho valor, y asumiendo el modelo de bloques “Brick Layer Model o BLM” en el que la anchura de las fronteras de grano es mucho menor que la del interior de grano, los valores de capacidad obtenidos para las fronteras de grano están entre 10^{-11} y $10^{-8} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3.4.2.4. Modelo físico: “Brick Layer Model o BLM”

Este modelo [36-41] se basa en medidas de espectroscopía de impedancia, donde es posible extraer el valor de la resistencia macroscópica de las fronteras de grano y consecuentemente estimar su resistividad. Este modelo considera que los granos poseen forma cúbica con arista d_g , separados por bordes de grano de espesor δ_{gb} , (Fig. 3.17), de esta forma la conductancia de los bordes de grano puede estar relacionado con su conductividad por la ecuación 3.15 [37-41].

$$1/R_{gb} = \sigma_{gb}^{(mic)} \cdot (A/\delta_{gb}) \cdot ((d_g + \delta_{gb})/L) \quad (\text{Ec. 3.13})$$

donde $L/(d_g + \delta_{gb}) \approx L/d_g$ representa el número de bordes de grano en la dirección del campo eléctrico aplicado.

De la ecuación 3.15 fácilmente se desprende una relación entre las propiedades macroscópicas y microscópicas ($1/R_{gb}\cdot L/A$). La conductividad de borde de grano vendrá dada por la ecuación 3.14, donde se muestra claramente el efecto del tamaño de grano. Esto quiere decir, que si las características de la frontera de grano (conductividad microscópica y espesor) no varían con la microestructura su conductividad macroscópica aumenta linealmente con el tamaño de grano.

De la misma forma, el modelo de bloques también relaciona la capacidad de cada borde de grano con su constante dieléctrica a través de la ecuación 3.15 y, generalizando para todo el conjunto de los bordes de grano, es decir, L/d_g , da origen a la ecuación 3.16 que combinada con la ecuación 3.13 da lugar a la ecuación 3.17.

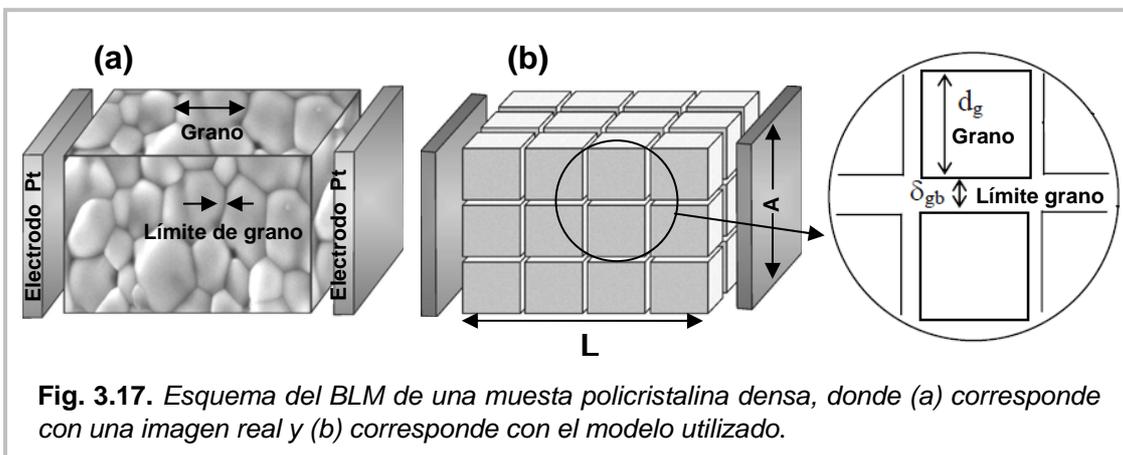
$$\sigma_{gb}^{(mic)} = \sigma_{gb}^{(mac)} \cdot (\delta_{gb}/d_g) \quad (\text{Ec. 3.14})$$

$$C_i = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r)_{gb} \cdot (A/\delta_{gb}) \quad (\text{Ec. 3.15})$$

$$(1/C_{gb}) = (1/\delta_g) \cdot (1/C_i) \quad (\text{Ec. 3.16})$$

$$C_{gb} \cdot (A/L) = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r)_{gb} \cdot (d_g/\delta_{gb}) \quad (\text{Ec. 3.17})$$

La ecuación 3.17 posibilita el cálculo de δ_{gb} a través del cálculo de la constante dieléctrica de borde de grano que es determinada a su vez a través del máximo del semicírculo que corresponde a los bordes de grano del espectro de impedancia.



En general, pueden presentarse desviaciones del “modelo ideal” si las muestras cerámicas presentan una porosidad apreciable [42], segregaciones de fases, o inhomogeneidades en la distribución de tamaños de grano, ya que estos fenómenos podrían dar lugar a distorsiones en el diagrama de impedancias [37, 43-45].

Aunque es un modelo muy conocido y aplicado, no es el único. Existen multitud de ellos que se adaptan a muestras y condiciones características [20, 46, 47]. Entre ellos destacan los modelos de zona bloqueante [48], de zona de constricción y de redes aleatorias de elementos RC [49], el modelo de nucleación de vacantes [50] y el modelo del espacio cargado [51, 52].

3.4.2.5. Diagramas de Nyquist

Esta es la forma más usual de representar gráficamente un diagrama de impedancia. Históricamente se viene utilizando desde 1950. Éstos son una representación de la parte imaginaria de la impedancia en negativo, $-Z''(\omega)$, frente a la parte real, $Z'(\omega)$, en el plano complejo de impedancias, como se muestra en la Fig. 3.18.

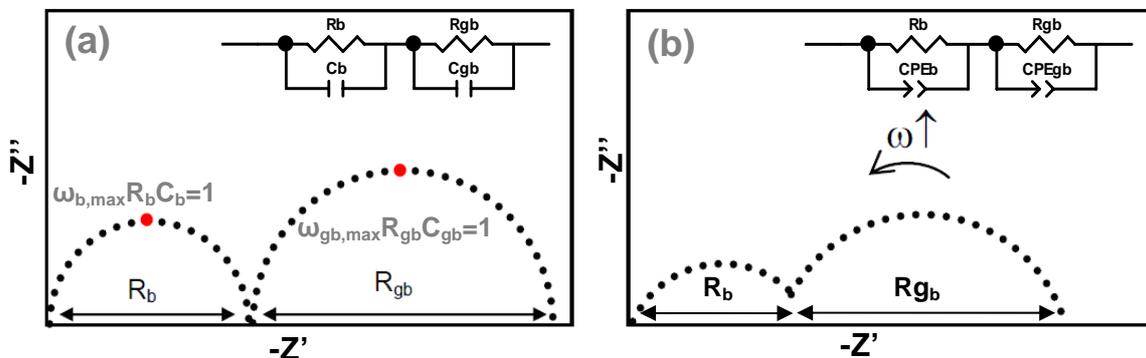


Fig. 3.18. Diagramas de Nyquist para electrocerámicas (a) ideales y (b) reales. En el inset se muestra el circuito equivalente.

Para un sistema ideal mostrado en la Fig. 3.18a, deberíamos de observar un semicírculo perfecto para combinación de RC. En realidad se suelen observar semicírculos achatados y solapados entre sí, que se modelizan mediante los CPEs (Fig. 3.18b).

En el inset de la Fig. 3.18a se muestra un circuito ideal que consta de dos arcos semicirculares. La resistencia de cada una de estas contribuciones se puede obtener fácilmente a partir de la intercepción de cada semicírculo con el eje real, donde R_b y R_{gb} corresponden a las resistencias del interior del grano (*bulk*) y de la frontera de grano (*grain boundary*), respectivamente.

Las capacidades de estos procesos pueden ser determinadas a partir de las frecuencias de los máximos del espectro de impedancia, mediante la relación $f_{max}=1/(2\pi RC)$. La asignación de cada arco a la región del interior o frontera de grano se basa en la magnitud de las capacidades encontradas. Asumiendo el modelo a los procesos de frecuencias más bajas (fronteras de grano) caen dentro del rango de los nF y los de frecuencia mayores (interior grano) acostumbran a centrarse en unos poco pF. Por su parte la resolución de los arcos depende de la diferencia entre sus constantes de tiempo (tiempo de relajación del proceso, τ) asociadas, donde $\tau = RC$ para cada elemento en paralelo. En general, dos órdenes de magnitud de diferencia entre las constantes implicadas ofrecen arcos separados. Dicha separación es de gran importancia en el estudio de materiales, ya que mientras que la conductividad del interior de grano es una propiedad intrínseca del material, la intergranular está relacionada con su microestructura y por tanto condicionada por el procesado y obtención de la muestra objeto de la medida.

En el caso de sistemas reales, (Fig. 3.18b), se debe modelizar el sistema a través de los elementos de fase constante, que incluyen el efecto de la dispersión de los valores producida por la distribución de las magnitudes en el espacio. En general, se suele asignar el arco de mayores frecuencias a la conductividad en el interior del grano, mientras que el arco de bajas frecuencias se corresponde con los procesos de la frontera de grano. Si en el espectro aparecen señales a frecuencias aún menores se deben a procesos que transcurren en los electrodos.

3.4.2. 6. Conductividad y energía de activación

En el caso particular de un conductor mixto, que presente conductividad iónica y conductividad electrónica, la conductividad total del mismo viene indicada por:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e \quad (\text{Ec. 3.18})$$

Los materiales que estudiamos en esta memoria son conductores electrónicos en condiciones normales de presión parcial de oxígeno ($pO_2 \sim 0.21$ atm), y los procesos de conducción ocurren a alta temperatura, pues a temperatura ambiente la movilidad de sus portadores es muy pequeña. Estos procesos necesitan ser activados con la temperatura, lo que implica que se producirá un aumento de la conductividad a medida que la temperatura va aumentando. El proceso de conducción, térmicamente activado, como función de la temperatura de trabajo, viene expresado a través de la relación empírica de Arrhenius:

$$\sigma = (\sigma_0/T) \cdot \exp(-E_a/k_B T) \quad (\text{Ec. 3.19})$$

donde σ_0 es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación del proceso, k_B la constante de Boltzmann (8.617×10^{-5} eV/K) y T la temperatura absoluta (K).

La (Ec. 3.19) sugiere la representación de $\log(\sigma T)$ vs. $1/T$ para el análisis de la conductividad en función de la temperatura y para la obtención de la energía de activación del proceso involucrado, relacionada con la pendiente de la recta. Para ello, se reescribe la expresión en su forma logarítmica:

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - (E_a/k_B T) \quad (\text{Ec. 3.20})$$

A continuación se transforma el logaritmo neperiano en decimal,

$$\log \sigma T = \log \sigma_0 - (E_a / 2'303 \cdot k_B \cdot T) \quad (\text{Ec. 3.21})$$

y por último se reordena la fórmula como:

$$\log \sigma T = \sigma_0' - (E_a / 2'303 \cdot 1000 \cdot k_B) (1000/T) \quad (\text{Ec. 3.22})$$

Esta representación, denominada de tipo Arrhenius, es el objetivo final de nuestro análisis de espectroscopia de impedancias.

3.4.2.7. Diseño experimental y proceso de medidas de EIS

Para realizar las medidas de impedancia se ha utilizado un sistema adaptado y optimizado en nuestro grupo de trabajo cuyo esquema aparece en la Fig. 3.19. Consiste en un dispositivo de dos electrodos dentro de una celda de medida de impedancia y ésta se introduce en un horno tubular, pudiendo alcanzar temperaturas de hasta 1100 K.

Se ha utilizado un Analizador de Respuesta en Frecuencia (FRA) *Solartron 1260* conectado a una interfaz dieléctrica *Solartron Dielectric Interface 1296* que permite mantener el potencial estable mientras se realiza el barrido de frecuencias. Tanto el analizador de impedancias como el controlador de temperatura *Eurotherm 2408* del horno de medida están conectados mediante GPIB a un ordenador que permite la automatización de las medidas.

Las medidas se han llevado a cabo en un espectro de frecuencias de entre 1 MHz y 0.1 Hz y con una perturbación AC de 100 mV y en un rango de temperaturas de 1100 K hasta temperatura ambiente (sentido descendente), estabilizando cada valor de temperatura 20 min.

La adquisición de datos se lleva a cabo a través del programa Zplot [34], mientras que el software empleado para el ajuste de los circuitos equivalentes ha sido Zview [34]. Los datos son representados en diagramas de Nyquist para su interpretación con ayuda de modelos basados en circuitos equivalentes.

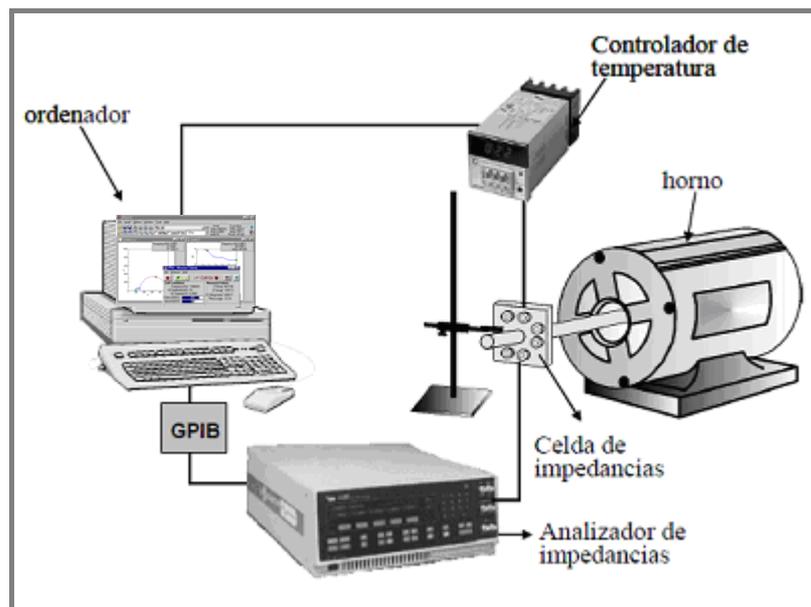


Fig. 3.19. Montaje experimental para el estudio de las medidas de impedancia [53].

Celda de impedancia

La celda de medida está formada por un cuerpo de alúmina y una cabeza de latón, donde se localizan las conexiones eléctricas. Para evitar que se caliente la cabeza de latón, ésta está refrigerada con un circuito de agua que le permite trabajar a altas temperaturas (1100 K). El cuerpo puede estar recubierto por una camisa de cuarzo que permite trabajar con atmósferas controladas (ajustada con una junta tórica que asegura la estanqueidad del sistema). Asimismo, tiene la posibilidad de incorporar una cubierta de malla metálica que actúa como jaula de Faraday en las medidas a alta frecuencia para disminuir el ruido electromagnético.

La pastilla del material sinterizado se coloca entre dos electrodos de platino con unas dimensiones de 8-13 mm de diámetro y 1-3 mm de espesor, dispuesta en una celda electroquímica de acuerdo al esquema siguiente:



Sobre ambas caras de las pastillas del material sinterizado, de forma que la rugosidad fuera mínima, se aplicó pasta de platino (Metalor A4731) para las pastillas oxidadas mientras que para las pastillas reducidas se aplicó una fina capa de oro (99.99%), que actuó como electrodos. La resistencia eléctrica de los electrodos debe ser menor a 1Ω .

El contacto eléctrico se asegura mediante un sistema de muelles que empujan uno de los electrodos de platino. La celda está dotada de un termopar tipo K cuyo extremo se localiza muy próximo a la muestra. El esquema de la celda se representa en la Fig. 3.20.



Fig. 3.20. Celda empleada en las medidas de EIS a alta temperatura.

Al ser un dispositivo de medida a 2-puntas, los datos de resistencia obtenidos se corrigen restando la contribución de la celda determinada previa a cada medida experimental (la resistencia de la celda está en torno a 1.5Ω a alta temperatura y de 0.5Ω a temperatura ambiente).

3.4.3. Medida de la conductividad en función de la pO_2

Cuando se estudian conductores iónicos o mixtos, es crítico identificar los defectos cristalinos en función de parámetros tales como, la temperatura y la presión parcial de oxígeno (pO_2). Estudiando la dependencia de estos parámetros con la conductividad, es fácil saber qué defectos dominan bajo ciertas condiciones, determinándose si la conductividad es mayoritariamente iónica o electrónica.

En general, si la conductividad es independiente de la pO_2 , el material presenta una contribución predominantemente iónica. En el caso, de que la conductividad aumente o disminuya con la pO_2 , se habla de conductores con contribución electrónica *tipo-p* o *tipo-n*, respectivamente. En general, un mismo material podría presentar ambas contribuciones dependiendo del rango de pO_2 . Así, en ambientes reductores se puede dar el caso de conductividad electrónica de *tipo-n* (predominante a bajas pO_2), mientras que en ambientes oxidantes la conductividad electrónica predominante es del *tipo-p* (a altas pO_2). En la región intermedia de pO_2 la conductividad es principalmente iónica, siendo la contribución electrónica minoritaria, para este caso simulado a partir de la (Ec. 3.23), Fig. 3.21.

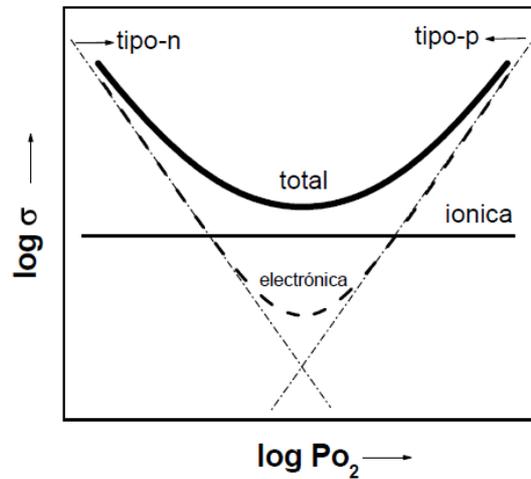


Fig. 3.21. Dependencia de la conductividad total y las diferentes contribuciones para un conductor mixto con la presión parcial de oxígeno (Ec.3.49) [54].

Teniendo en cuenta que la contribución *tipo-p* y *tipo-n* de la conductividad son proporcionales a $(pO_2)^{\pm 1/n}$ donde $n=(1/6-1/4)$, la conductividad electrónica se puede escribir como:

$$\sigma_e = \sigma_p + \sigma_n = \sigma_p^o \cdot (pO_2)^{1/n} + \sigma_n^o \cdot (pO_2)^{-1/n} \quad (\text{Ec. 3.23})$$

y finalmente la conductividad total:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e = \sigma_i + \sigma_p^o \cdot (pO_2)^{1/n} + \sigma_n^o \cdot (pO_2)^{-1/n} \quad (\text{Ec. 3.24})$$

siendo σ_i la conductividad iónica, σ_p^o y σ_n^o la conductividad electrónica *tipo-p* y *tipo-n*, respectivamente a una presión parcial de oxígeno de referencia de 1 atm.

3.4.3.1. Diseño experimental y proceso de medida de la conductividad en función de la pO_2

El experimento consiste en la medida de la conductividad DC del material a una temperatura determinada y variando la pO_2 . Para realizar estas medidas se ha construido una celda, tal y como se ilustra en la Fig. 3.22 y 3.23; consta principalmente de un horno tubular vertical, cuyo tubo interior es estanco a los gases e inerte en condiciones reductoras.

El horno se cierra herméticamente a través de dos tapas metálicas. En la tapa superior se coloca una válvula de aguja (salida del gas) y un tubo de YSZ que funciona como sensor de oxígeno (se encuentra a alta temperatura y pintado con pintura de platino en el extremo inferior), para tener en todo momento monitorizado la pO_2 . El interior del tubo se encuentra a presión de oxígeno atmosférica, mientras que el exterior se encuentra a la presión de oxígeno de trabajo dentro del horno. La muestra se coloca a pocos milímetros del sensor en el centro del horno, para garantizar que los valores de pO_2 medidos corresponden con el de la muestra, y es calentada lentamente hasta la temperatura de trabajo (1173 K).

Las entradas de los hilos para las diferentes conexiones eléctricas (fuente de corriente, termopar y la muestra) y el sensor se sellaron con un pegamento (Araldite) resistente al calor. La tapa inferior lleva un crisol con buffer y una válvula de entrada de gas.

Las medidas se realizan generalmente, previa reducción en 5% H_2 /Ar, durante el proceso de reoxidación del material mediante difusión lenta de oxígeno en el interior de la celda.

Dependiendo del tipo de muestra la reducción puede tardar desde varias horas hasta algunos días, en el caso de materiales que presenten una cinética de reducción lenta. Durante el proceso de reducción del material, la conductividad se mide en función del tiempo hasta que no se observe apreciable variación de la misma transcurrida unas horas. En ese momento se cierra la entrada y salida de gases de la celda de pO_2 y se hacen las medidas de impedancia durante el proceso de reoxidación del material. Por tanto, una vez alcanzada la presión mínima, se permite la entrada de O_2 en el sistema mediante una pequeña fuga con la llave de válvula de aguja, lo que hace que la pO_2 vaya incrementándose muy lentamente.

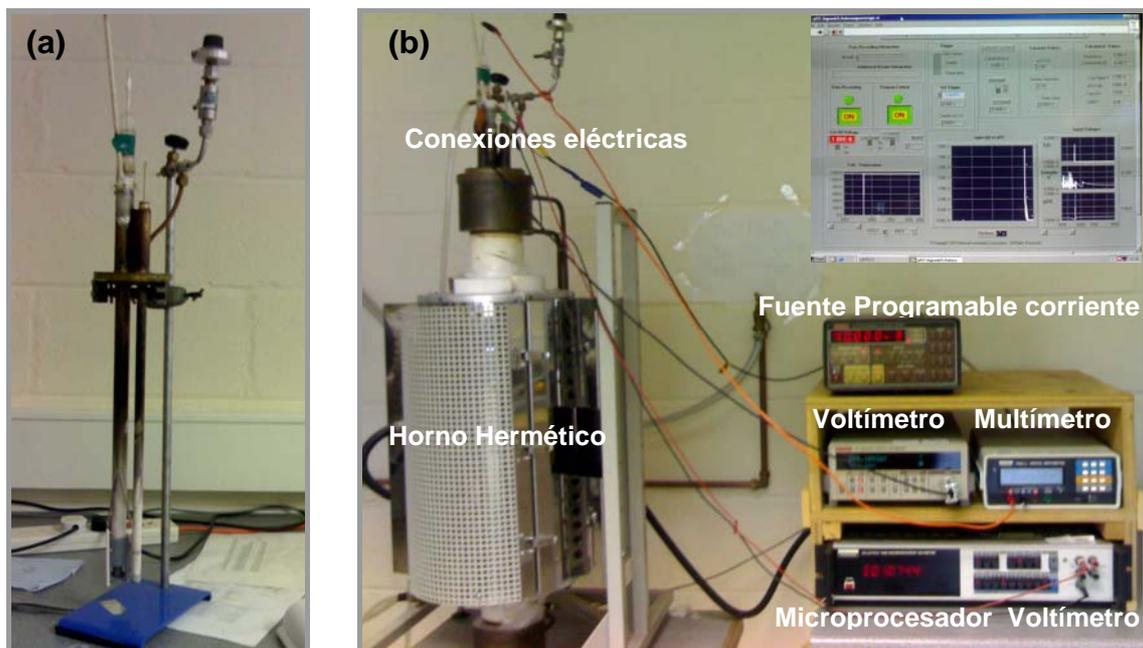


Fig. 3.22. Celda de pO_2 (a) y sistema empleado en las medidas de conductividad DC a pO_2 (b) de la Universidad St. Andrews (UK).

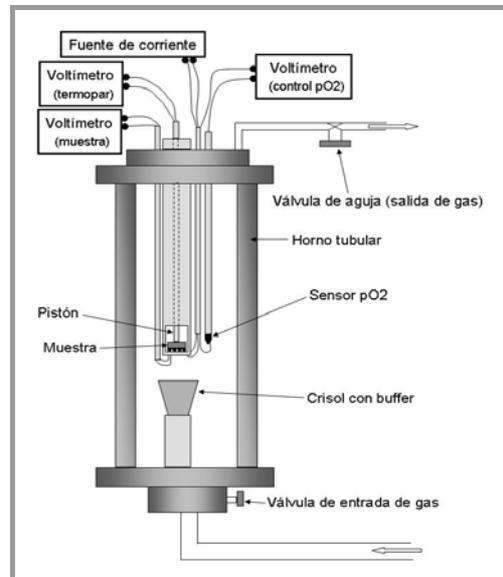


Fig. 3.23. Esquema de las diferentes partes del sistema empleado en las medidas de conductividad DC a pO_2 de la Universidad St. Andrews (UK).

Preparación de la muestra

Como el método de conductividad DC empleado es de 4-puntas, las pastillas del material a estudiar se prepararon pintando en una de las caras con pasta de platino cuatro franjas paralelas y equidistantes, tal como muestra la Fig. 3.24. En el extremo de cada franja se pegó una tira de lámina de platino para asegurar el contacto con la celda de medida. Las medidas de conductividad se llevaron a cabo haciendo pasar una corriente DC a través de los dos contactos exteriores y midiendo el voltaje existente entre los dos contactos interiores.

La geometría de la muestra empleada no es la más adecuada, ya que introduce cierta incertidumbre a la hora de calcular el factor geométrico, por lo que es necesario aplicar un factor de corrección a partir de la comparación de los valores de conductividad obtenidos por esta técnica y por la *espectroscopia de impedancias* de 2-puntas, en los que la geometría está mucho mejor definida.

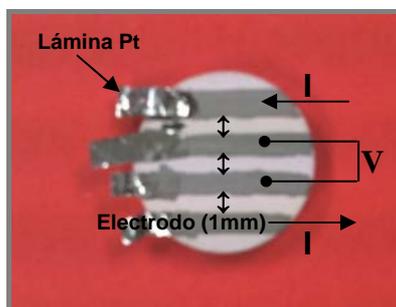


Fig. 3.24. Esquema de la colocación de los contactos sobre una pastilla para experimentos de variación de conductividad en función de la pO_2 .

La fuente de corriente empleada fue Keithley 220 Programmable Current Source y el voltaje creado entre ambos contactos de platino debido a la diferencia de pO_2 es medido mediante un voltímetro Keithley 182 Sensitive Digital Voltmeter y transformado a valores de pO_2 utilizando la ecuación de Nernst (Ec. 3.25).

$$V_o = (RT/4F) \ln (pO_2/ pO_2^*) \quad (\text{Ec. 3.25})$$

donde R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), F la constante de Faraday ($96.485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), pO_2^* corresponde con la presión parcial de oxígeno del aire (0.21atm) y T es la temperatura de la muestra (K), medida mediante un termopar *tipo-R* conectado a un voltímetro Solartron-Schlumberger 7150 Plus Digital Multimeter.

Este tipo de sistemas de variación continua y medida de la pO_2 sólo proporcionan resultados adecuados a presiones de oxígeno muy bajas o muy altas, mientras que a presiones intermedias entre $\log(pO_2) = -12$ y $\log(pO_2) = -5$ el sistema no se encuentra en equilibrio y las medidas no se pueden considerar fiables. Para este rango de presiones es más recomendable la obtención de medidas a valores fijos de pO_2 , que se consigue utilizando buffers de óxidos metálicos [55, 56].

Existen otras técnicas que facilitan información acerca de la naturaleza de los portadores de carga y estabilidad de los materiales. Su uso puede ser fundamental a la hora de evaluar el efecto de la introducción de sustituyentes y observar como afectan a las contribuciones electrónicas; entre otras, habría que destacar las medidas de *Ion-Blocking*.

3.4.4. Método de polarización de electrodos *Ion-Blocking*

Los métodos de polarización de electrodos fueron inicialmente empleados por Hebb [57] y Wagner [58], para estudiar la contribución electrónica en conductores de ión óxido. Actualmente existen diferentes variantes de este método, aunque su principio físico es el mismo [59-62].

El método de *Ion-Blocking* permite, mediante el bloqueo de la contribución iónica, determinar la dependencia de la conductividad electrónica con el potencial de polarización aplicado, y a partir de éste, obtener los valores de conductividad electrónica *tipo-p* y *tipo-n* en función de la pO_2 .

3.4.4.1. Fundamentos básicos *Ion-Blocking*

El método de *Ion-Blocking* se basa en aplicar un potencial continuo (polarización) a un material denso ($\geq 90\%$) con uno de los electrodos en contacto con el aire; mientras que en el otro electrodo se bloquea físicamente con un material sellante (Pyrex VTR-100*) la entrada del oxígeno, para suprimir el transporte iónico. En estas condiciones solo los electrones y huecos pueden circular a través del electrolito, suprimiéndose la contribución iónica, después de aplicar el potencial de polarización durante un tiempo lo suficientemente largo.

Cuando ambas superficies de la pastilla en estudio se someten a una diferencia de presiones parciales de oxígeno, como consecuencia de la aplicación de un determinado voltaje, la conductividad electrónica (σ_e) puede expresarse como:

$$\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p = \sigma_n^* (pO_2 / pO_2^*)^{-1/n} + \sigma_p^* (pO_2 / pO_2^*)^{1/n} \quad (\text{Ec. 3.26})$$

donde pO_2^* corresponde a la presión parcial de oxígeno del electrodo de referencia en la celda de "Ion-Blocking", que en nuestro caso particular es $pO_2^* = 0.21 \text{ atm}$; σ_n^* y σ_p^* corresponden a las conductividades electrónicas *tipo-n* y *tipo-p* respectivamente, a dicha presión parcial de oxígeno, y n es el coeficiente que indica el tipo de dependencia que sigue σ_e con la pO_2 . En general, la dependencia de la σ_e con la pO_2 no sigue un comportamiento fijo, es decir n es un valor que varía en función de la misma. Para presiones poco reductoras el comportamiento suele ajustarse bien con un valor de $n=4$, pero a medida que la presión de oxígeno va disminuyendo suele producirse una transición del mismo hacia el valor limitante de $n=6$.

Por otro lado, la ley de Ohm relaciona la corriente y la conductividad a través de la razón de cambio de la primera con el potencial, según la ecuación diferencial siguiente:

$$\sigma_e = L/A (di_e/dV_o)_{T=\text{CTE}} \quad (\text{Ec. 3.27})$$

donde L y A representan el espesor de la muestra y el área de los electrodos respectivamente; i_e es la corriente que circula por la muestra, y V_o es la diferencia de potencial eléctrico a la que está sometida.

La relación entre las distintas presiones parciales de oxígeno (pO_2^* , pO_2) y la diferencia de potencial (V_o) a ambos lados de la muestra, viene expresada a través de la ecuación de Nernst:

$$pO_2/pO_2^* = \exp(-4FV_0/RT) \quad (\text{Ec. 3.28})$$

donde F y R son las constantes de Faraday y de los gases ideales respectivamente, y T es la temperatura absoluta.

La sustitución de la (Ec. 3.28) en la (Ec. 3.26) permite obtener una solución analítica a la ecuación diferencial indicada en la (Ec. 3.27), y que puede ser expresada como [60, 63, 64]:

$$I_e = (nART/4FL) \{ \sigma_n^* [\exp(4FV_0/nRT) - 1] + \sigma_p^* [1 - \exp(-4FV_0/nRT)] \} \quad (\text{Ec. 3.29})$$

Esta solución analítica de la ecuación diferencial (Ec. 3.29) nos relaciona la corriente electrónica con el potencial al que se ve sometida la muestra en las medidas de “*Ion-Blocking*”. Sin embargo, la solución sólo es válida para el caso particular en el que la conductividad electrónica sigue un comportamiento fijo con la pO_2 (Ec. 3.26), y no es válida cuando se producen cambios en el parámetro n para las diferentes presiones parciales de oxígeno.

Así pues, un resultado más riguroso se puede obtener de la aplicación directa de la (Ec. 3.27) a los datos experimentales (V_0 , I_e), obteniéndose valores de conductividad electrónica sin hacer ningún tipo de suposición respecto al tipo de dependencia con la pO_2 .

En el análisis de los resultados experimentales procederemos a la diferenciación numérica indicada por la (Ec. 3.27), y a partir de ella podremos ver que efectivamente el comportamiento general dista mucho de ser el correspondiente a un valor fijo de n (algo que por otro lado es de esperar según la propia química de defectos del material).

3.4.4.2. Diseño experimental y proceso de medidas de *Ion-Blocking*

La celda de “*Ion-Blocking*” se muestra de manera esquematizada en la Fig. 3.25. Las muestras densas en forma de pastillas cilíndricas, sobre las que se han depositado dos electrodos simétricos de Pt, para hacer las conexiones eléctricas, son selladas mediante un vidrio cerámico de alta temperatura (Pyrex VTR-100*) sobre una pastilla de alúmina muy densa, que actúa como electrodo bloqueante y que debe ser estanco a la entrada de gases.

Sobre la pastilla se aplicará un voltaje de señal continua, utilizando una resistencia auxiliar en serie entre la fuente y la celda, cuyo valor es conocido y que nos permitirá obtener el valor de corriente que circula a través de la pastilla. La aplicación del voltaje sobre el sistema V_B se realizará por medio de un par de hilos de Pt, mientras que la lectura directa del potencial en la pastilla V_S se realizará mediante otro par de hilos de Pt independiente del anterior. El potencial que se aplica con la fuente, no va a ser igual al potencial de polarización en la pastilla, debido a la caída óhmica en la resistencia externa que se usa para medir la corriente electrónica. Cuanta más alta sea la corriente electrónica del material, mayor será la diferencia entre el potencial aplicado V_B y la polarización real V_S .

Cuando el electrodo interior se somete a una polarización catódica a través de una fuente DC externa (Yokogawa 7651), éste se convierte en un electrodo bloqueante para la entrada de oxígeno en la cámara, de forma que cuando se alcanza las condiciones de equilibrio con el potencial aplicado, no se producirá movimiento de los iones de O^{2-} a través de la muestra.

* Pyrex VTR-100, es un silicato con los siguientes óxidos en composición: $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO$ (>8 %), Na_2O (2-8 %) y K_2O (<2 %). La temperatura de fusión de las materias primas que lo componen es de 1253-1293 K. Se prepara una suspensión de vidrio cerámico, molido con tamaño de grano comprendido entre 1-2 μm , en una disolución etanol-agua al 50%. Normalmente se aplican varias capas de vidrio cuidadosamente con un pincel rodeando lateralmente toda la pastilla para asegurar la ausencia de poros.

En estas condiciones, la totalidad de la carga que circula por la pastilla es debida a la conductividad electrónica que presenta el material. El método indicará el valor de conductividad electrónica total que presentan los compuestos, como suma de las contribuciones *tipo-p* y *tipo-n*.

El electrodo exterior se encuentra en contacto con el aire a la presión ambiente, y el experimento se realiza aplicando diferentes señales de voltaje (Yokogawa 7651) con el electrodo interior bajo polarización catódica y esperando a alcanzar en cada caso las condiciones de equilibrio.

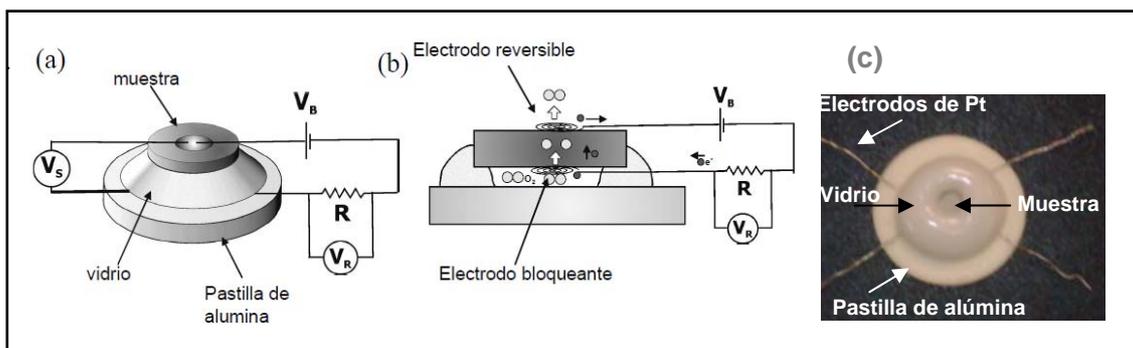


Fig. 3.25. Celda de *Ion-Blocking*, mostrando sus diferentes partes y conexiones eléctricas (a), corte transversal de la celda mostrando esquemáticamente su funcionamiento [65] (b) y fotografía de una celda real (c).

La celda de “*Ion-Blocking*” se calienta lentamente a 2 K/min hasta 1173-1223 K hasta que el vidrio funde. De esta manera se crean las condiciones de “*Ion-Blocking*”, impidiéndose la entrada de iones O^{2-} en el electrodo bloqueante cuando se aplica un potencial de polarización.

Las lecturas de potencial en la resistencia y en la pastilla se realizaron usando un multímetro de varios canales de entrada (Keithley 2700+7700), de manera que el análisis de la corriente que circula a través del material, debida a la diferencia de potencial a la que se encuentra sometido, nos permitirá evaluar la conductividad electrónica del material en estudio. Todo está conectado mediante un USB-GPIB (Agilent 82357A) a un ordenador que permite la automatización de las medidas.

En el capítulo correspondiente al análisis de los resultados experimentales entraremos en más detalles en lo referente a las condiciones experimentales de medida, el tipo de curva obtenida y a los valores correspondientes en cada una de ellas.

3.5. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

3.5.1. Susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética son muy útiles a la hora de identificar el tipo de comportamiento magnético [66-72] del material estudiado, además en casos sencillos pueden ser de ayuda a la hora de analizar los estados de oxidación de los metales de transición presentes. Cuando situamos una sustancia en presencia de un campo magnético H , ésta desarrolla una cierta cantidad de imanación (momento magnético por unidad de volumen) M , dado por $M=\chi H$, donde χ es la *susceptibilidad magnética*.

En realidad, dicha susceptibilidad es la suma de la susceptibilidad paramagnética más la diamagnética, pero en el caso de los materiales estudiados en este trabajo de investigación la contribución de dicha susceptibilidad diamagnética se puede despreciar por ser varios órdenes de magnitud menor que la paramagnética. En cualquier caso, esta susceptibilidad diamagnética puede ser calculada de forma aproximada mediante las constantes de Pascal [73].

Las sustancias con susceptibilidad magnética negativa débil se llaman diamagnéticas, mientras que las que tienen susceptibilidad positiva son conocidas como paramagnéticas.

3.5.2. Ley de Curie

En los átomos con capas electrónicas incompletas, los electrones desapareados presentan propiedades paramagnéticas provenientes de su momento angular de espín y orbital [74]. Dichos electrones presentan una susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura que sigue la llamada ley de Curie:

$$\chi_M = C/T \quad (\text{Ec. 3.30})$$

donde C es la llamada constante de Curie ($\text{emu}\cdot\text{K}/\text{mol}$) y T la temperatura (K).

En los lantánidos, el momento magnético tiene una contribución orbital debido al momento angular de los electrones "4f". Sin embargo, el momento angular de los electrones "d" se encuentra por lo general bloqueado por efectos del campo del ligando, ya que la formación de enlaces limita las posibilidades de circulaciones orbitales. Y por tanto, el uso únicamente de la contribución de espín es una buena aproximación:

$$\mu = g \{S(S+1)\}^{1/2} \mu_B \quad (\text{Ec. 3.31})$$

donde g es la relación giromagnética conocida usualmente como el factor "g", μ_B es el magnetón de Bohr y S es el valor absoluto del número cuántico correspondiente al espín. La cantidad $\{S(S+1)\}^{1/2}$ representa el valor del momento angular del electrón, de modo que g resulta ser la relación entre el momento magnético y el momento angular, como lo sugiere su nombre. El valor de g para el electrón libre es de 2.00023, que se puede tomar para la mayoría de los cálculos como 2.00. Se puede calcular el momento magnético debido al espín como: $\mu_s = 2 \{1/2 (1/2+1)\}^{1/2} = (3)^{1/2} = 1.73\mu_B$.

3.5.3. Ordenamiento magnético

El diamagnetismo y paramagnetismo son característicos de los átomos individuales. El ferromagnetismo y antiferromagnetismo son comportamientos que precisan de la cooperación de muchos átomos en un sólido.

- *Ferromagnetismo:*

En una sustancia ferromagnética, los espines de los distintos átomos se acoplan en orientaciones paralelas, reforzándose entre sí y dando lugar a un incremento de la susceptibilidad magnética a temperaturas inferiores a un valor dado, llamado temperatura de Curie, T_C . Este comportamiento lo presentan sustancias con electrones desapareados en orbitales “d” o “f” que se acoplan con electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos.

- *Antiferromagnetismo:*

En una sustancia antiferromagnética, la alineación de los espines ocurre de forma antiparalela, cancelando sus contribuciones y dando lugar a una fuerte disminución de la susceptibilidad por debajo de la temperatura de Néel, T_N .

Como en el ferromagnetismo, la susceptibilidad es positiva y dependiente del campo. El acoplamiento entre espines típico del antiferromagnetismo suele producirse con intervención de ligandos por un mecanismo llamado de supercambio.

Tanto para materiales ferromagnéticos como para antiferromagnéticos, a temperaturas lo suficientemente superiores a la T_C o T_N el comportamiento magnético sigue una *ley de Curie-Weiss*:

$$\chi_M = C / (T - \theta) \quad (\text{Ec. 3.32})$$

donde θ es una constante de Weiss (temperatura).

- *Ferrimagnetismo:*

El ferrimagnetismo requiere dos o más especies magnéticas que sean diferentes química y/o cristalográficamente. Éstas ocuparían dos clases de sitios de red, dando lugar a dos subredes A y B, como en las espinelas. Los momentos de los iones en cada subred están acoplados ferromagnéticamente, pero el acoplamiento entre los momentos de A y de B es antiferromagnético. Al darse una diferencia neta entre los momentos de A y B, se tiene una imanación espontánea resultante. La dependencia con la temperatura del ferrimagnetismo es similar a la del ferromagnetismo, excepto en el hecho de que la imanación espontánea decrece más rápidamente al aumentar la temperatura. Como el campo molecular asociado a cada subred es diferente, las imanaciones espontáneas de cada subred tendrán una dependencia con la temperatura diferente. Así la imanación tendrá un comportamiento complicado con la temperatura. Algunas veces, una subred puede dominar la imanación a bajas temperaturas pero la otra domina a altas temperaturas, en este caso la imanación neta puede reducirse a cero y cambiar de signo a una temperatura conocida como temperatura de compensación. La susceptibilidad magnética de los materiales ferrimagnéticos no sigue, en general, la ley de Curie-Weiss.

- *Paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP), χ_0*

El origen de este paramagnetismo se encuentra en momentos angulares orbitales inducidos por el campo magnético en los que las circulaciones se realizan a través de orbitales vacíos de mayor energía. Este paramagnetismo puede ser cualitativamente importante en sustancias con espines apareados, cuyo comportamiento se esperaría diamagnético pero que, de hecho, es paramagnético.

El *TIP* es característico de compuestos que presentan conductividad metálica, de los que también se dice que presentan paramagnetismo de Pauli; en este caso el orden de magnitud suele ser de 10^{-4} emu/mol [68, 69, 75].

Sin embargo, hay ciertos compuestos que sin tener conductividad metálica presentan un *TIP* junto al paramagnetismo de Curie y, en este caso, los valores son más diversos; así para un compuesto de Cr^{3+} se encuentra un valor de 1.5×10^{-3} emu/mol o 5×10^{-4} para un compuesto de Mn^{3+} . En estos casos el *TIP* procede de la interacción o mezcla de las funciones de onda de términos energéticos con la misma multiplicidad de espín, de tal manera que su valor depende de la separación en energía de esos términos energéticos: a menor separación, mayor *TIP* [76].

En la Tabla 3.3 se resumen algunos tipos de comportamiento magnético.

Tabla 3.3. Diversos tipos de comportamiento magnético.				
Tipo	Signo	Magnitud	Dependencia de χ con el campo	Origen
Diamagnetismo	-	10^{-5} emu	Independiente	a
Paramagnetismo	+	0 a 10^{-4} emu	Independiente	b
Ferromagnetismo	+	10^{-4} a 10^{-2} emu	Dependiente	c
Antiferromagnetismo	+	0 a 10^{-4} emu	Dependiente	d

^aCampo inducido por la circulación de los pares de electrones. ^bMomento angular del electrón. ^cAlineamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo de los momentos de átomos adyacentes ($\uparrow\uparrow$). ^dApareamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo ($\uparrow\downarrow$).

Para completar el estudio de los materiales de los sistemas estudiados a lo largo de esta memoria, ha sido necesario el análisis del paramagnetismo medido en función de la suma de contribuciones de varios iones magnéticos. En este caso, es más adecuado el uso de las *constantes de Curie* que de los momentos magnéticos, ya que su relación con el número de electrones desapareados es lineal. La constante de Curie se relaciona con el momento magnético por:

$$C = (N_A \cdot \mu^2 / 3k_B) \quad (\text{Ec. 3.33})$$

donde N_A es el número de Avogadro y k_B la constante de Boltzmann.

En el caso de considerar exclusivamente el momento magnético de espín, la combinación de las ecuaciones (Ec. 3.35) y (Ec. 3.33) da como resultado la relación entre la constante de Curie y el número de electrones desapareados, n_e :

$$C = (n_e (n_e + 2)) / 8 \quad (\text{Ec. 3.34})$$

Para la medida de la susceptibilidad magnética se ha empleado un magnetómetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de Quantum Design MPMS-KL (Magnetic Properties Measuring System) de la Universidad Complutense de Madrid. Las medidas se llevaron a cabo calentando la muestra desde 2 a 300 K con una velocidad de calentamiento de 2 K/min y tomando puntos de medida cada 2 K para temperaturas por encima de 10 K y cada 1 K a temperaturas más bajas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.R. West, ed. John Wiley & Sons, (1998).
- [2] M.P. Pechini, US. Patent 330697, (1967).
- [3] W.L. Bragg, Proc. Camb. Phil. Soc., 17 (1913) 43–58.
- [4] www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/xraydiffraction/xraydiffraction7_1.htm.
- [5] B.D.Cullity, Addison-Wesley (1978).
- [6] H.M. Rietveld, Acta Crystallogr., 22 (1967) 151-152.
- [7] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., 2 (1969) 65-71.
- [8] R.A. Young., Oxford:International Union of Crystallography/Oxford University Press, (1993) Pp. x + 298. .
- [9] R.A. Young, Ed. Oxford University Press., (1996).
- [10] J. Rodriguez-Carvajal, Newsletter. , 26 (2001) 12-19.
- [11] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, (2005).
- [12] www.icdd.com.
- [13] <http://www.sdm.buffalo.edu/scic/sem-eds.html>.
- [14] <http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/eds/>.
- [15] <http://www.science.smith.edu/departments/SEM/Manual99.pdf>.
- [16] U.H. Schubert, N, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, (2000).
- [17] J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy : Emphasizing Solid Materials and systems, Ed. Wiley-Interscience, 1987.
- [18] D. Vladikova, in: Proceedings of the Internacional Workshop., Sofia, Bulgaria, 2004.
- [19] B.A. Boukamp, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 1885-1894.
- [20] B.A. Boukamp, Solid State Ionics., 169 (2004) 65-73.
- [21] H.A. Kramers, Z. Phys., 30 (1929) 521.
- [22] R.L. De Kronig, J. Opt. Soc. Am., 12 (1926) 547.
- [23] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 2316-2319.
- [24] B.A. Boukamp, J.R. Macdonald, Solid State Ionics., 74 (1994) 85-101.
- [25] J.W.B. Macdonald J.R., Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems.New York Macdonald J.R.(Ed), John Wiley & Sons, 1987.
- [26] B.A. Boukamp, Solid State Ionics., 18 (1986) 136.
- [27] J.R. Macdonald, L.D. Potter, Solid State Ionics., 24 (1987) 61.
- [28] B.A. Boukamp, Solid State Ionics., 136-137 (2000) 75-82.
- [29] J.R. Macdonald, J. Chem. Physics., 20 (1952) 1107-1111.
- [30] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys., 9 (1941) 341.
- [31] B.A. Boukamp, Solid State Ionics., 20 (1986) 31.
- [32] B.A. Boukamp, Dept. Chemical Technology, University of Twente, Netherlands., (1989).
- [33] J.R. Macdonald, L.D. Potter, Solid State Ionics., 24 (1987) 61.
- [34] D. Johnson, ZView, Inc., Southern Pines, NC., (2002).
- [35] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Adv. Mater., 2 (1990) 132-138.
- [36] A.J.B. T. Van Dijk, Phys. Stat. Sol., A. 63 (1981).
- [37] J. Fleig, J. Maier, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 2081-2089
- [38] T. Van Dijk, A. Burggraf, J. Phys. Status Solidi, A. Appl. Res., 63 (1981) 229.

- [39] R. Waser, R. Hagenbeck, *Acta Materialia.*, 48 (2000) 797.
- [40] J. Maier, *Prog., Solid State Chem.*, 23 (1995) 171.
- [41] D.S.M. J. Hwang, T.O. Mason, *Journal of Electroceramics*, 3 (1999) 7-16.
- [42] D. Pérez-Coll, E. Sánchez-López, G.C. Mather, *Solid State Ionics.*, 181 (2010) 1033-1042.
- [43] J. Fleig, *Solid State Ionics.*, 131 (2000) 117-127.
- [44] J. Fleig, *Solid State Ionics.*, 150 (2002) 181-193.
- [45] J. Fleig, J. Maier, *Journal of the European Ceramic Society.*, 19 (1999) 693-696.
- [46] H.T. H.Inaba, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 1-16.
- [47] S.N. Al-Refaie, *Semiconductor Science and Technology.*, 19 (2004) 208-212.
- [48] D.S. J. van Herle, A.J.McEvoy, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 837-841.
- [49] D.P.A. B.Vainas, J. Luo, R. Stevens, *Solid State Ionics*, 126 (1999) 65-80.
- [50] T.H. G.Jung, C. Chang, *Journal of solid State Electrochemistry* 6(2002) 225-230.
- [51] J.M. S.Kim, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1919-1923.
- [52] X. Guo, R. Waser, *Solid State Ionics.*, 173 (2004) 63-67.
- [53] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. Peña-Martinez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, C. Savaniu, C. Rodriguez-Placeres, I. Virginia, D. Martín, B. Ballesteros, (2008) 211.
- [54] D. Marrero-López, Tesis, (2006).
- [55] A. Holzheid, H.S.C. O'Neill, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 59 (1995) 475-479.
- [56] K. Kosuge, Ed. Oxford University Press., (1993).
- [57] M. H. Hebb, *J.Chem. Phys*, 20 (1952) 185.
- [58] C. Wagner, Butterworths Scientific Publication, London., (1957) 361.
- [59] S. Lübke, H.D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics.*, 117 (1999) 229-243.
- [60] J.-H. Kim, H.-I. Yoo, *Solid State Ionics.*, 140 (2001) 105-113.
- [61] K. Kobayashi, Y. Kai, S. Yamaguchi, N. Fukatsu, T. Kawashima, Y. Iguchi, *Solid State Ionics.*, 93 (1997) 193-199.
- [62] W. Zipprich, H.D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics.*, 135 (2000) 699-707.
- [63] R.M.C. Marques, F.M.B. Marques, J.R. Frade, *Solid State Ionics.*, 73 (1994) 15-25.
- [64] R.M.C. Marques, F.M.B. Marques, J.R. Frade, *Solid State Ionics.*, 73 (1994) 27-34.
- [65] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. Peña-Martinez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, C. Savaniu, C. Rodriguez-Placeres, V. I, D. Martín, B. Ballesteros, (2008) 222.
- [66] J.B. Goodenough, J. Wiley, N.Y., (1963).
- [67] J.M.D. A. Tressaud, 20 (1977) 133-188.
- [68] D.J.M. F. E. Mabbs, Chapman and Hall, London, (1973).
- [69] R.L. Carlin, Springer-Verlag, Heidelberg., (1986).
- [70] L.N.M. E. A. Boudreaux, (1976).
- [71] O. Khan, VCH, NY., (1993).
- [72] F. Palacio, Eds. E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi and J. S. Miller., (1996).
- [73] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, 19 (1910) 5.

[74] P.A. Cox, Ed. Oxford: Clarendon Press., (1995).

[75] R.L. Carlin, A.J. Van Duyneveldt, Springer, Berlin Heidelberg, New York., (1977).

[76] B.N. Figgis, M.A. Hitchman, Wiley-VCH, New York., (2000).

CAPÍTULO 4

4. $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) y algunos derivados sustituidos-Ti

En este capítulo se aborda la síntesis y la caracterización estructural y eléctrica del sistema $\text{Ni}^{2+}\text{Nb}^{5+}_{2-x}\text{Ta}^{5+}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) para el cual los miembros límites son la columbita NiNb_2O_6 [1, 2] y el tri-rutilo NiTa_2O_6 [3], similar a lo que ocurre para $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}^{5+}_{2-x}\text{Ta}^{5+}_x\text{O}_6$ [4]. Para $x \leq 0.25$ se han obtenido materiales con estructura tipo columbita mientras que para $x \geq 1$ se obtuvieron óxidos con estructura tri-rutilo. Las propiedades eléctricas son similares en ambos casos; todos los materiales son semiconductores con baja conductividad eléctrica y elevada energía de activación, con ligeras diferencias asociadas al contenido en tántalo.

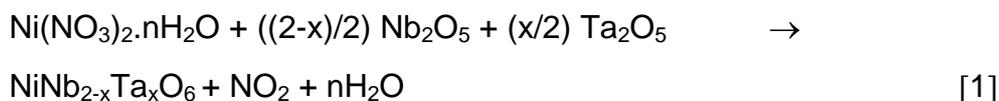
La mejora de la conductividad eléctrica creando vacantes aniónicas por reducción en Ar-H_2 (5%) no ha sido posible debido a la descomposición de los materiales. Como alternativa para originar vacantes de oxígeno se ha llevado a cabo la sustitución parcial de Ta^{5+} por Ti^{4+} ; sólo es posible esta sustitución en la estructura del tri-rutilo, lo que provoca un leve aumento de conductividad. Este comportamiento es diferente del encontrado para $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$, que presenta una notable mejora en conductividad con la sustitución [5].

A lo largo de este capítulo se analizan no sólo los resultados obtenidos para $\text{Ni}^{2+}\text{Nb}^{5+}_{2-x}\text{Ta}^{5+}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) sino también los correspondientes a los derivados sustituidos-Ti [6].

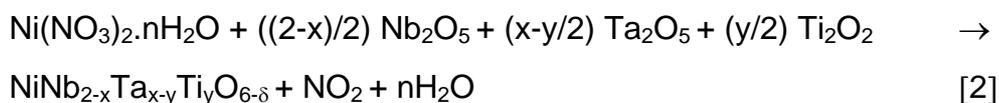
4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

4.1.1. Síntesis por método cerámico

La síntesis de la serie $\text{Ni}^{2+}\text{Nb}^{5+}_{2-x}\text{Ta}^{5+}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) se llevó a cabo mediante el método cerámico según la reacción [1]:



El mismo procedimiento de síntesis fue seguido para obtener algunos derivados sustituidos con Ti^{4+} del tipo $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$): la síntesis se llevó a cabo mediante el método cerámico según la reacción [2]:



En todos los casos las cantidades estequiométricas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (previamente factorizado mediante ATG, (20.43%Ni), Nb_2O_5 (99,99%, Aldrich), Ta_2O_5 (99,99%, Aldrich) y TiO_2 (anatasa 99,99%, Aldrich) se mezclaron en un mortero de ágata con acetona hasta obtener un polvo homogéneo. Se compactaron en forma de pastilla y se sometieron a un pretratamiento por calentamiento a 2 K/min hasta 1073 K, manteniendo entonces dicha temperatura durante 12 horas para asegurar la descomposición del nitrato. Tras este primer tratamiento, la mezcla se homogeneizó en un mortero de ágata y se procedió a su empastillado para el posterior tratamiento a la temperatura de síntesis, fijada a 1523 K para las muestras ricas en niobio y a 1573 K para las muestras ricas en tántalo y los correspondientes derivados sustituidos de Ti, con una velocidad de calentamiento de 2 K/min durante 36 horas, tras el cual las pastillas fueron enfriadas lentamente hasta 1073K, y finalmente se realizó un enfriamiento rápido en aire fuera del horno desde esa temperatura.

4.1.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de las muestras obtenidas para las diferentes composiciones nominales de la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) se ha realizado mediante difracción de rayos-X con objeto de identificar las fases presentes y refinar su estructura cristalina. En las Fig. 4.1 a la 4.7 se muestran los ajustes de los datos experimentales refinados por el método de Rietveld usando el programa Fullprof [7] y utilizando como modelo estructural el aristotipo columbita NiNb_2O_6 descrito en el grupo espacial Pcn ($n^\circ 60$) y aristotipo tri-rutilo NiTa_2O_6 descrito en el grupo espacial $P4_2/mnm$ ($n^\circ 136$).

Los difractogramas de rayos-X revelan que las muestras con composiciones nominales $x=0$ y $x=0.25$ son monofásicas de alta cristalinidad con estructura tipo columbita (veáse Fig. 4.1 a 4.2) con parámetros de celda en concordancia con los encontrados en la literatura [2, 8-17]. Por su parte, las muestras con composiciones nominales ($2 \geq x \geq 1$) presentan una única fase tipo tri-rutilo [17-19] (veáse Fig. 4.5 a 4.8). Para la composición nominal $x=0.5$ coexisten ambos tipos estructurales: los resultados del refinamiento conducen a la composición $\text{Ni}_{1.00(2)}\text{Nb}_{1.46(2)}\text{Ta}_{0.52(2)}\text{O}_6$ para la fase columbita y $\text{Ni}_{1.00(5)}\text{Nb}_{1.62(5)}\text{Ta}_{0.38(5)}\text{O}_6$ para la fase tri-rutilo con una proporción de fases columbita / tri-rutilo de 77%(2) a 23%(2) (veáse Fig. 4.3). Cuando $x=0.75$ se obtiene la fase tri-rutilo con una cantidad de impureza sin identificar marcada con asterisco en la Fig. 4.4. En todos los casos existe un buen acuerdo entre los datos de difracción y el modelo estructural recogido en las Tablas 4.1 a la 4.6. Los átomos de Ni ocupan las posiciones octaédricas tipo A, mientras que Nb y Ta comparten las posiciones B también octaédricas; por otra parte los parámetros de celda están en concordancia con los encontrados en la literatura.

En los difractogramas presentados (Fig. 4.1 a la 4.8) se muestran (a) las intensidades observadas (círculos rojos) y calculadas (línea continua en negro);

(b) las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial (líneas verticales en verde) y (c) el difractograma diferencia entre el observado y el calculado (línea continua en azul).

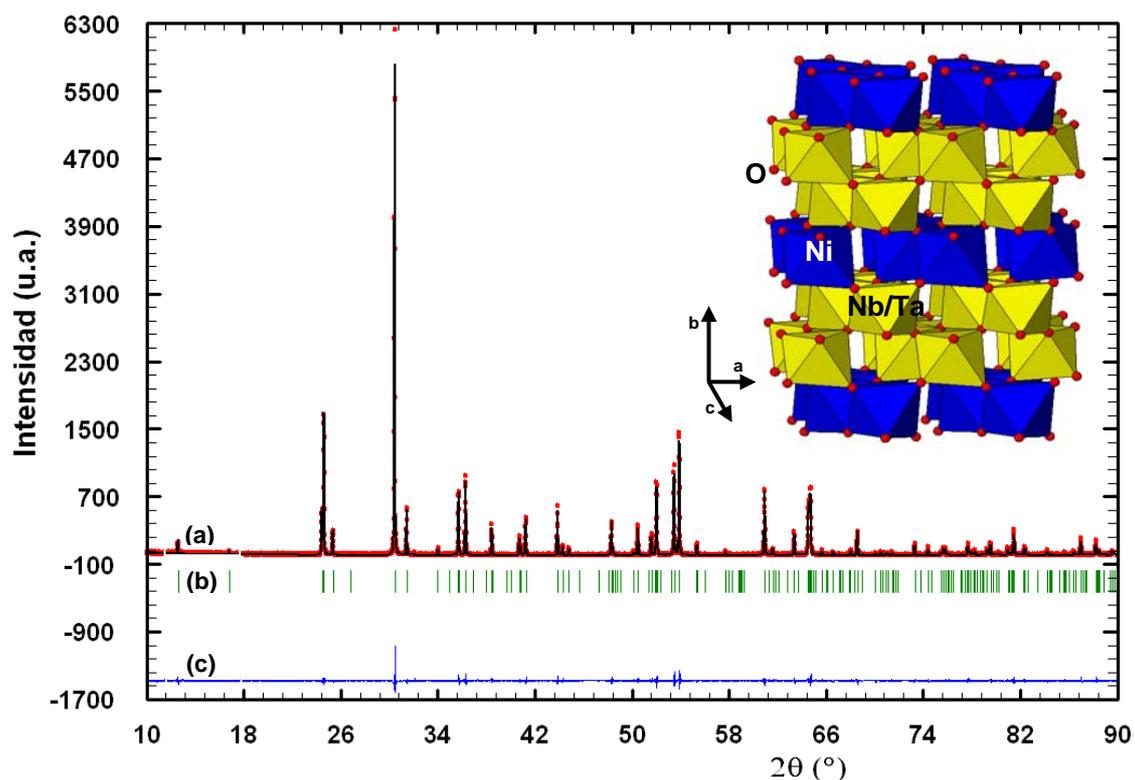


Fig. 4.1. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita NiNb_2O_6 al modelo estructural recogido en la Tabla 4.1. El inset muestra la representación esquemática de la columbita.

Tabla 4.1. Parámetros estructurales de NiNb_2O_6 .					
Átomo	Ni	Nb	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d
x/a	0.15521(0)	0.3190(1)	0.393(1)	0.122(1)	0.124(1)
y/b	0	0.1590(1)	0.095(1)	0.081(1)	0.257(1)
z/c	1/4	0.7498(1)	0.424(1)	0.913(1)	0.579(1)
Occ.	0.500(1)	1.000(1)	1	1	1
*G.E. Pcan (n°60)					
a= 5.6823(1) Å, b= 14.0357(2) Å, c= 5.0232(1) Å, V= 400.68(1) Å ³					
R _p : 13.1%, R _{wp} : 21.1%, R _{exp} : 16.64%, R _{Bragg} : 5.33%, χ^2 : 1.61					
Composición: $\text{Ni}_{1.00(1)}\text{Nb}_{2.00(1)}\text{O}_6$					

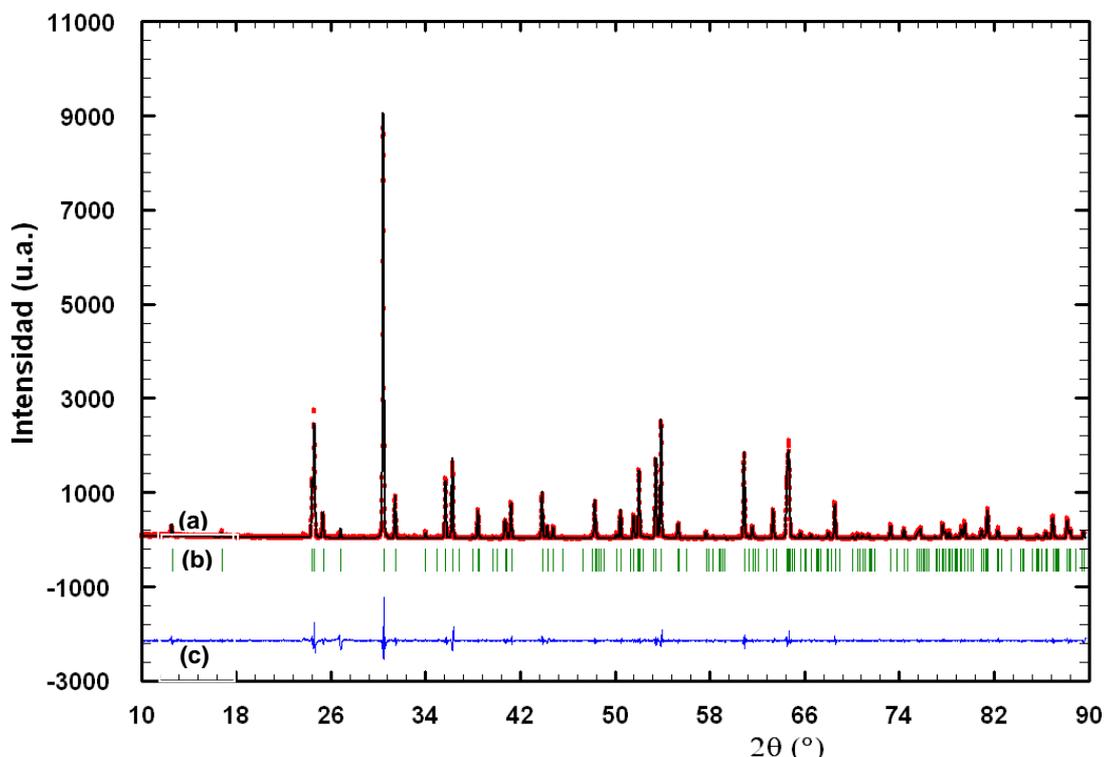


Fig. 4.2. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita NiNb_{1.75}Ta_{0.25}O₆ al modelo estructural recogido en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros estructurales de NiNb _{1.75} Ta _{0.25} O ₆ .						
Átomo	Ni	Nb	Ta	O1	O2	O3
Sitio *	4c	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.1524(5)	0.3188(1)	0.3188(1)	0.386(1)	0.120(1)	0.117(1)
y/b	0	0.1581(1)	0.1581(1)	0.096(1)	0.074(1)	0.242(1)
z/c	1/4	0.7503(8)	0.7503(8)	0.431(1)	0.920(1)	0.587(1)
Occ.	0.500	0.871(6)	0.129(6)	1	1	1
*G.E. Pcan (nº60)						
a= 5.6825(1) Å, b= 14.0388(2) Å, c= 5.0254(1) Å, V= 400.90(1) Å ³						
R _p : 11.7%, R _{wp} : 15.4%, R _{exp} : 9.17%, R _{Bragg} : 7.82%, χ ² : 2.83						
Composición: NiNb _{1.74(5)} Ta _{0.26(7)} O ₆						

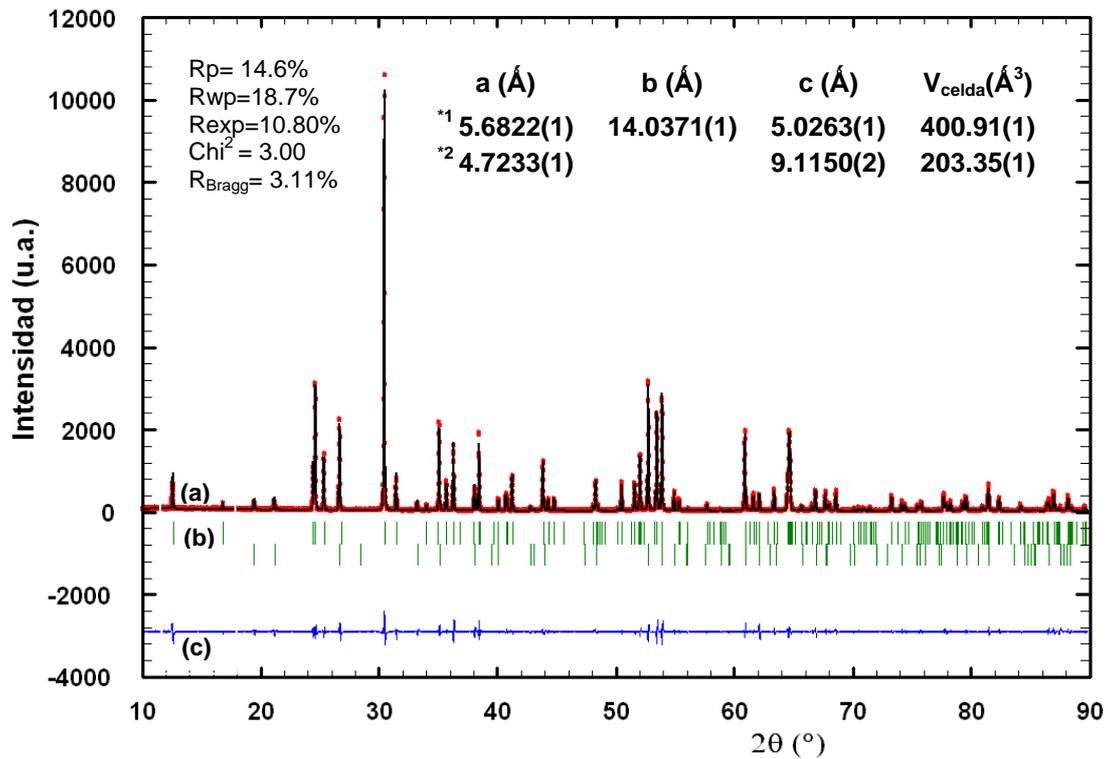


Fig. 4.3. Resultado gráfico del ajuste de perfil del diagrama de rayos-X de la muestra de composición nominal $\text{NiNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_6$. El inset muestra los factores de acuerdo, los parámetros y volumen de celda obtenidos en el refinamiento para las dos fases presentes. *1 La fase columbita posee simetría P_{can} ($n^\circ 60$). *2 La fase tri-rutilo posee simetría $p4_2/mnn$ ($n^\circ 136$).

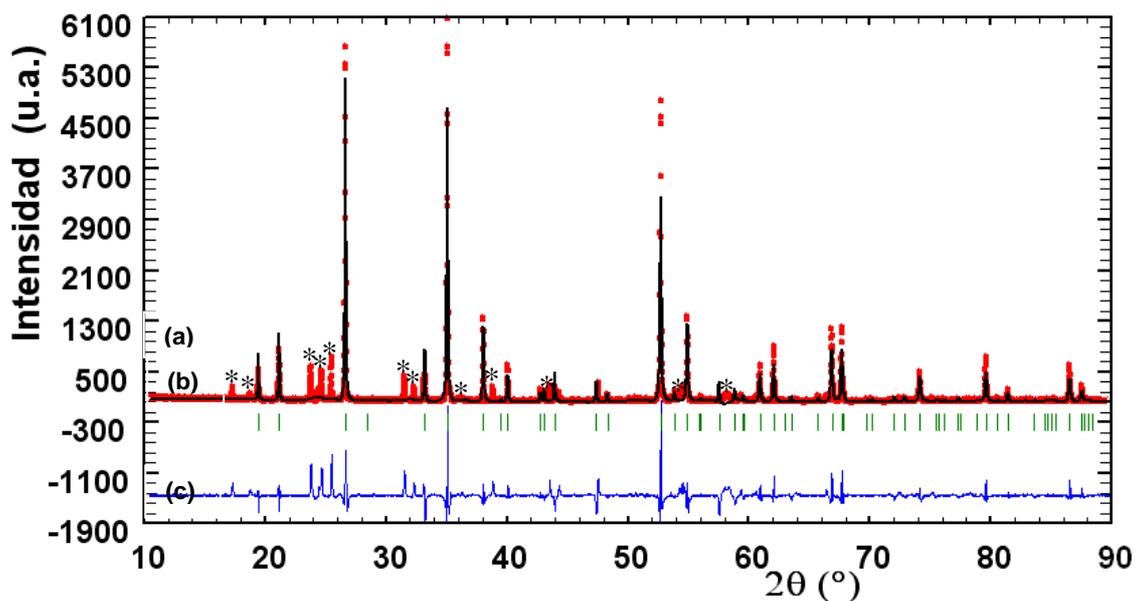


Fig. 4.4. Resultado gráfico del ajuste de perfil del diagrama de rayos-X del tri-rutilo $\text{NiNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_6$. Los asteriscos indican los picos de alguna(s) fase(s) sin identificar.

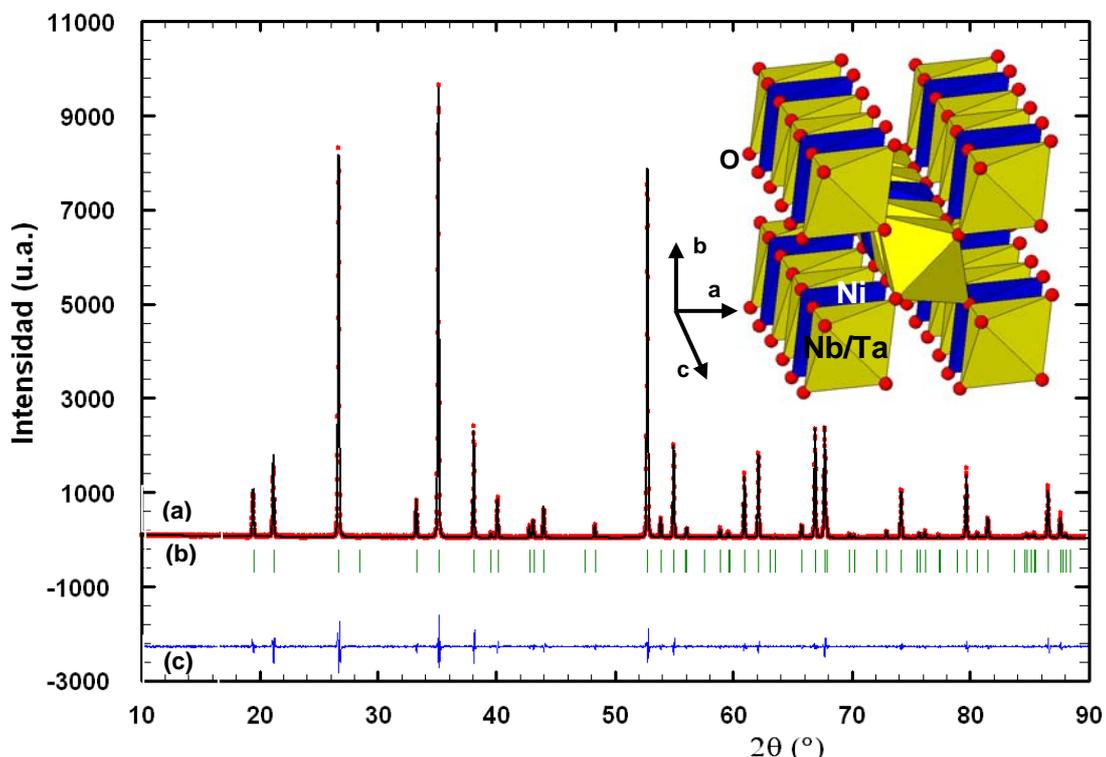


Fig. 4.5. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X del tri-rutilo $\text{NiNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_6$ al modelo estructural recogido en la Tabla 4.3. El inset muestra una representación esquemática de la estructura tri-rutilo.

Tabla 4.3. Parámetros estructurales de $\text{NiNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_6$.					
Átomo	Ni	Nb	Ta	O1	O2
Sitio*	2a	4e	4e	4f	8j
x/a	0	0	0	0.301(1)	0.298(1)
y/b	0	0	0	0.301(1)	0.298(1)
z/c	0	0.3314(1)	0.3314(1)	0	0.321(1)
Occ.	1.000	0.991(5)	1.009(5)	2.000	4.000
*G.E. $P4_2/mnm$ (n°136)					
$a = 4.7205(1) \text{ \AA}$, $c = 9.1136(1) \text{ \AA}$, $V = 203.08(1) \text{ \AA}^3$					
$R_p: 10.8\%$, $R_{wp}: 14.1\%$, $R_{exp}: 8.67\%$, $R_{Bragg}: 6.86\%$, $\chi^2: 2.66$					
Composición: $\text{NiNb}_{0.99(1)}\text{Ta}_{1.01(1)}\text{O}_6$					

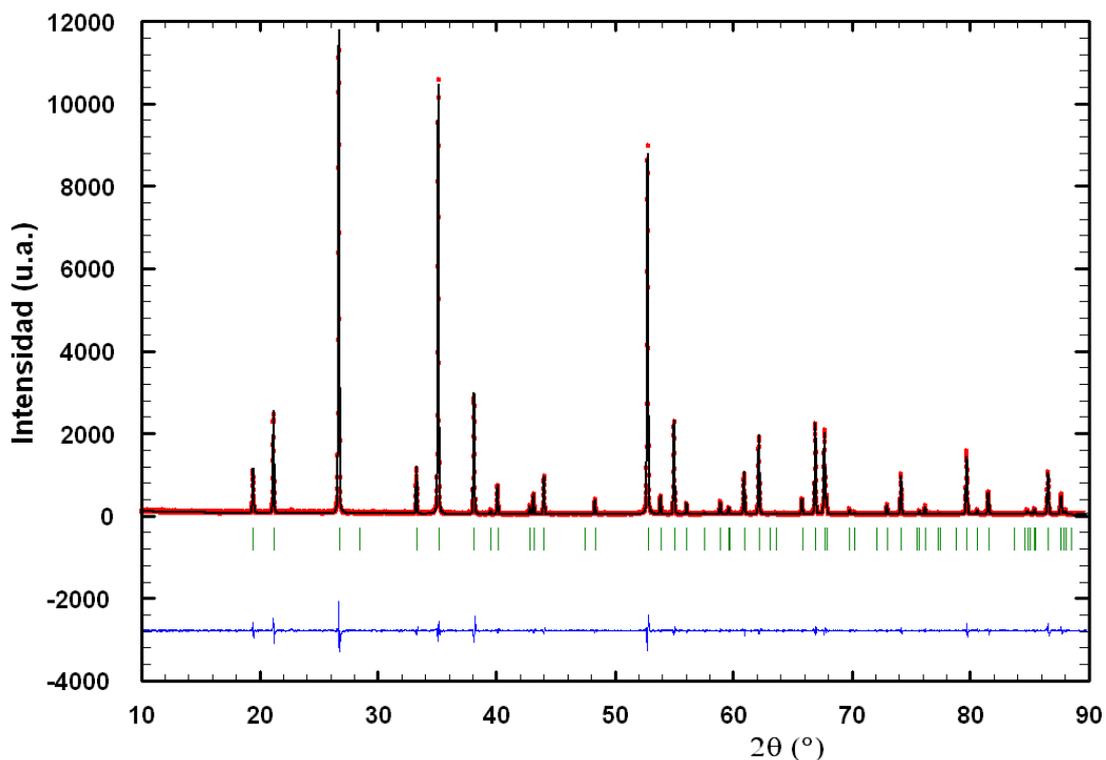


Fig. 4.6. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X del tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ al modelo estructural recogido en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros estructurales de $\text{NiNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$.					
Átomo	Ni	Nb	Ta	O1	O2
Sitio *	2a	4e	4e	4f	8j
x/a	0	0	0	0.298(1)	0.292(1)
y/b	0	0	0	0.298(1)	0.292(1)
z/c	0	0.3316(1)	0.3316(1)	0	0.325(8)
Occ.	1.000	0.489(5)	1.511(5)	2.000	4.000
*G.E. $P4_2/mnm$ (n°136)					
$a = 4.7184(1) \text{ \AA}$, $c = 9.1173(1) \text{ \AA}$, $V = 202.98(1) \text{ \AA}^3$					
$R_p: 9.44\%$, $R_{wp}: 12.4\%$, $R_{exp}: 8.34\%$, $R_{Bragg}: 5.15\%$, $\chi^2: 2.20$					
Composición: $\text{NiNb}_{0.49(9)}\text{Ta}_{1.51(1)}\text{O}_6$					

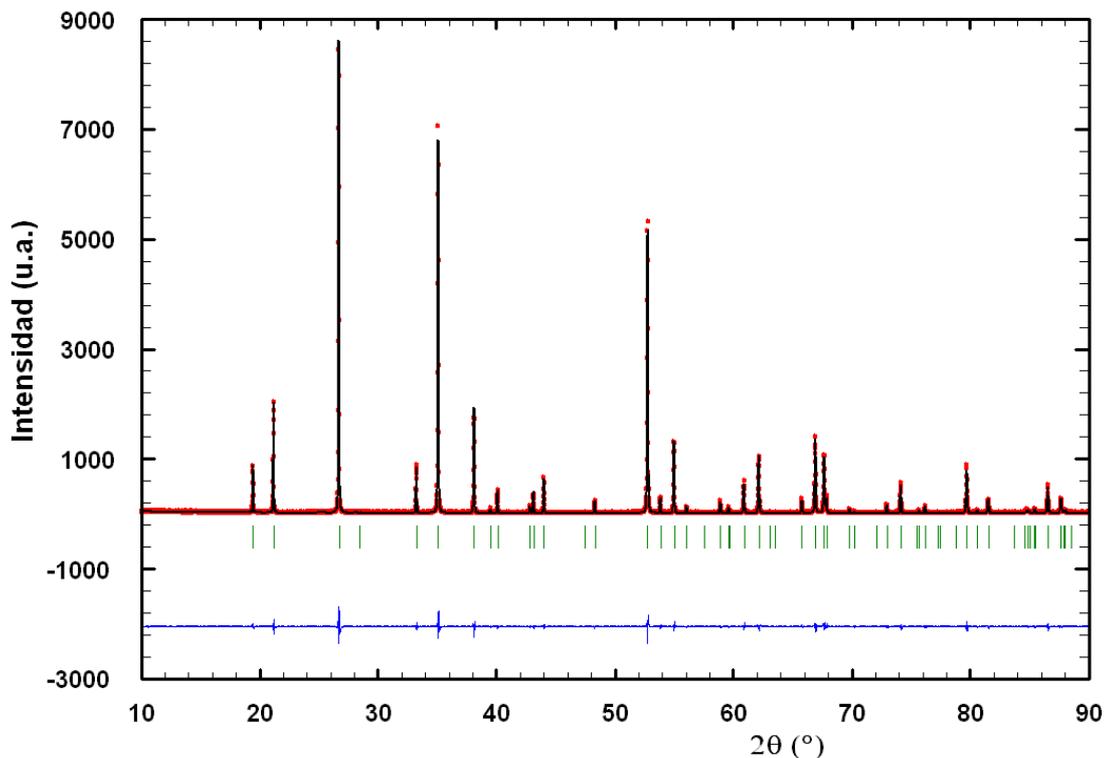


Fig. 4.7. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X del tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ al modelo estructural recogido en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros estructurales de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$.					
Átomo	Ni	Nb	Ta	O1	O2
Sitio ⁺	2a	4e	4e	4f	8j
x/a	0	0	0	0.308(1)	0.296(1)
y/b	0	0	0	0.308(1)	0.296(1)
z/c	0	0.3313(1)	0.3313(1)	0	0.326(1)
Occ.	1.000	0.235(5)	1.765(5)	2.000	4.000
*G.E. $P4_2/mnm$ (n°136)					
$a = 4.7184(1)$ Å, $c = 9.1205(1)$ Å, $V = 203.05(1)$ Å ³					
$R_p: 10.9\%$, $R_{wp}: 15.6\%$, $R_{exp}: 12.54\%$, $R_{Bragg}: 3.50\%$, $\chi^2: 1.54$					
Composición: $\text{NiNb}_{0.24(4)}\text{Ta}_{1.77(7)}\text{O}_6$					

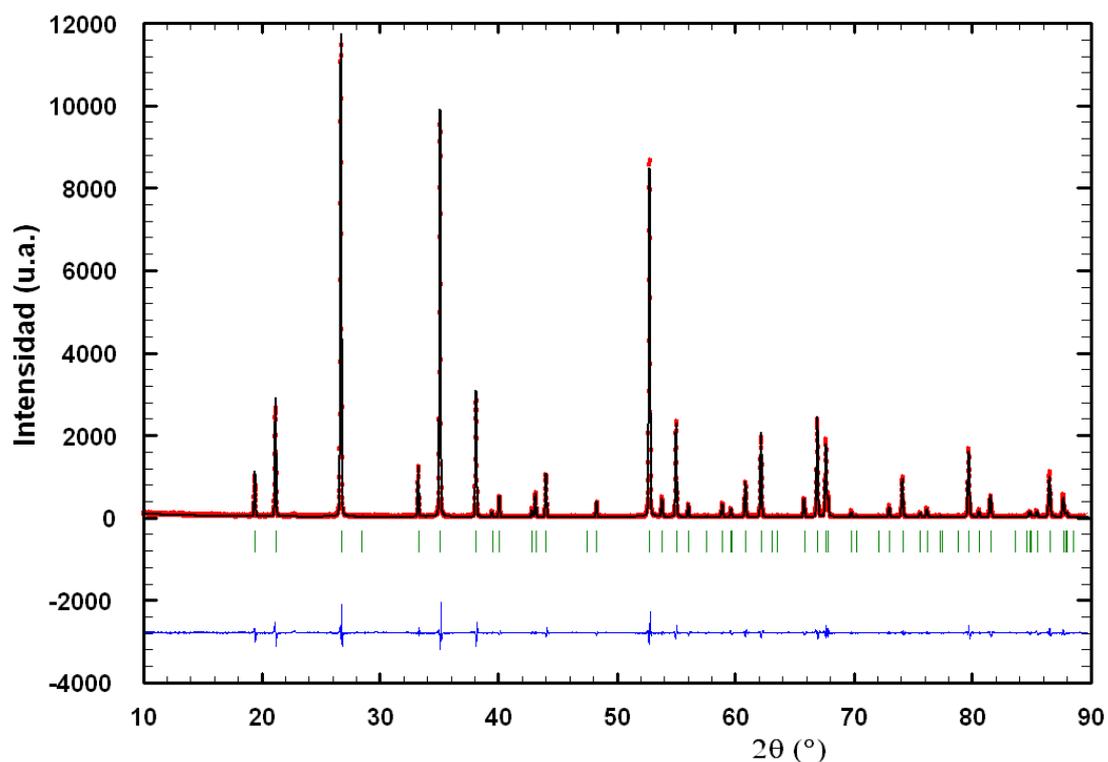


Fig. 4.8. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X del tri-rutilo NiTa_2O_6 al modelo estructural recogido en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Parámetros estructurales de NiTa_2O_6 .				
Átomo	Ni	Ta	O1	O2
Sitio*	2a	4e	4f	8j
x/a	0	0	0.309(1)	0.298(1)
y/b	0	0	0.309(1)	0.298(1)
z/c	0	0.3316(1)	0	0.326(1)
Occ.	1.00(1)	2.00(1)	2.000	4.000
*G.E. $P4_2/mnm$ (nº136)				
a= 4.7175(1) Å, c= 9.1250(1) Å, V= 203.07(1)Å ³				
R _p : 8.61%, R _{wp} : 12.5%, R _{exp} : 8.67%, R _{Bragg} : 2.96%, χ^2 : 2.07				
Composición: $\text{Ni}_{1.00(1)}\text{Ta}_{2.00(1)}\text{O}_6$				

En la Fig. 4.9 se muestra la variación del volumen de celda por fórmula unidad en función de la composición de la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$). Se puede apreciar sólo una pequeña variación en el volumen de la celda (todos los valores para un mismo tipo estructural son iguales dentro del error experimental), ya que el tamaño del radio iónico [20] del Nb^{5+} y Ta^{5+} , (para índice de coordinación seis), son idénticos ($V_r(\text{Nb}^{5+}) = V_r(\text{Ta}^{5+}) = 0.64 \text{ \AA}$), debido a la contracción de los lantánidos [21]. En cualquier caso, se observa que la estructura tri-rutilo es ligeramente más abierta.

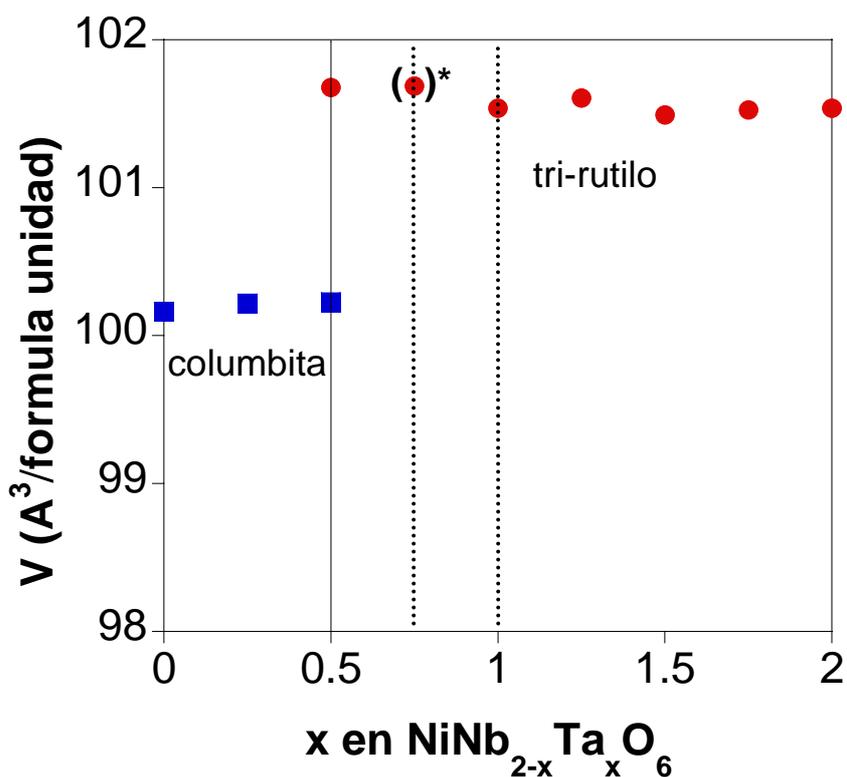


Fig. 4.9. Variación del Volumen de celda (Å^3 , por fórmula unidad) vs composición de la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$); ($Z_{\text{columbita}} = 4 \text{ f.u./cel.unid.}$, $Z_{\text{tri-rutilo}} = 2 \text{ f.u./cel.unid.}$). El asterisco (*) indica la presencia de una fase secundaria minoritaria para la composición $x=0.75$. Las líneas discontinuas verticales entre $x= 0.75$ y 1 indica que para alguna composición entre estos dos extremos empieza el margen de existencia de la fase tri-rutilo como fase única.

Por otro lado, en cuanto a la sustitución parcial aliovalente de Nb^{5+} o Ta^{5+} por Ti^{4+} de acuerdo con la fórmula $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$), que se ha llevado a cabo con objeto de mejorar la conductividad eléctrica, los resultados obtenidos son los siguientes: en las composiciones correspondientes al margen de existencia de la estructura tipo tri-rutilo el Ta^{5+} fue parcialmente sustituido por Ti^{4+} . No obstante, dicha sustitución no es posible en la estructura columbita, ni siquiera para grados de sustitución muy bajos ($y < 0.15$) incluso empleando condiciones de síntesis más extremas (temperaturas hasta 1673 K y tiempos de reacción muy prolongados). Es evidente que existe una clara inmiscibilidad de entre el TiO_2 y NiNb_2O_6 .

A modo de ejemplo, se presentan en detalle los resultados para una composición con contenido en tántalo $x = 1.75$ de estructura tipo tri-rutilo, en la cual se ha llevado a cabo la sustitución parcial de Ta^{5+} por Ti^{4+} hasta un valor de $y = 0.30$. En la Fig. 4.10 y 4.11 se presentan los resultados gráficos de los ajustes de los datos experimentales de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0.15, 0.30$) refinados por el método de Rietveld, utilizando como modelo estructural el aristotipo tri-rutilo [17-19] descrito en el grupo espacial $P4_2/mnn$ ($n^\circ 136$). Al igual que las muestras sin sustituir con Ti los átomos de Ni ocupan las posiciones octaédricas tipo A, mientras que ahora las posiciones B están ocupadas al azar por Nb, Ta y Ti.

El tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ acepta la sustitución parcial de Ta^{5+} por Ti^{4+} ($\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$) para grados de sustitución de $y \leq 0.3$; obteniéndose muestras monofásicas tipo tri-rutilo de alta cristalinidad. Los parámetros estructurales obtenidos de los correspondientes ajustes de los datos de difracción de rayos-X se recogen en la Tabla 4.7 y 4.8.

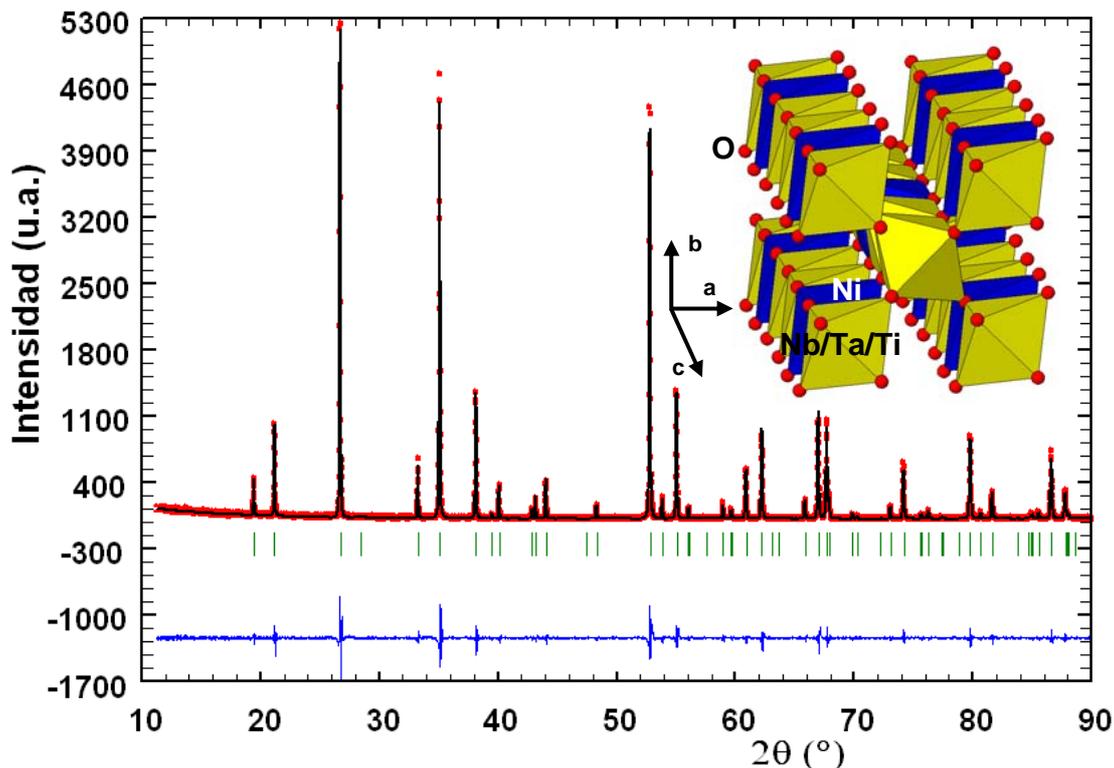


Fig. 4.10. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X del tri-rutilo NiNb_{0.25}Ta_{1.6}Ti_{0.15}O_{6-δ} al modelo estructural recogido en la Tabla 4.7. El inset muestra una representación esquemática de la estructura tri-rutilo.

Tabla 4.7. Parámetros estructurales de NiNb _{0.25} Ta _{1.6} Ti _{0.15} O _{6-δ} .						
Átomo	Ni	Nb	Ta	Ti	O1	O2
Sitio*	2a	4e	4e	4e	4f	8j
x/a	0	0	0	0	0.302(1)	0.2991(8)
y/b	0	0	0	0	0.302(1)	0.2991(8)
z/c	0	0.33170(1)	0.33170(1)	0.33170(1)	0	0.3258(4)
Occ.	0.125	0.03125	0.199(1)	0.020(1)	0.25	0.5

*G.E. P4₂/mnm (n^o136)
a = 4.71372(3)Å, c = 9.11659(8) Å, V=202.563(3)Å³
R_p: 9.33%, R_{wp}: 12.5%, R_{exp}: 9.65%, R_{Bragg}: 3.63%, χ²: 1.68
Composición: NiNb_{0.25}Ta_{1.59(1)}Ti_{0.16(1)}O₆

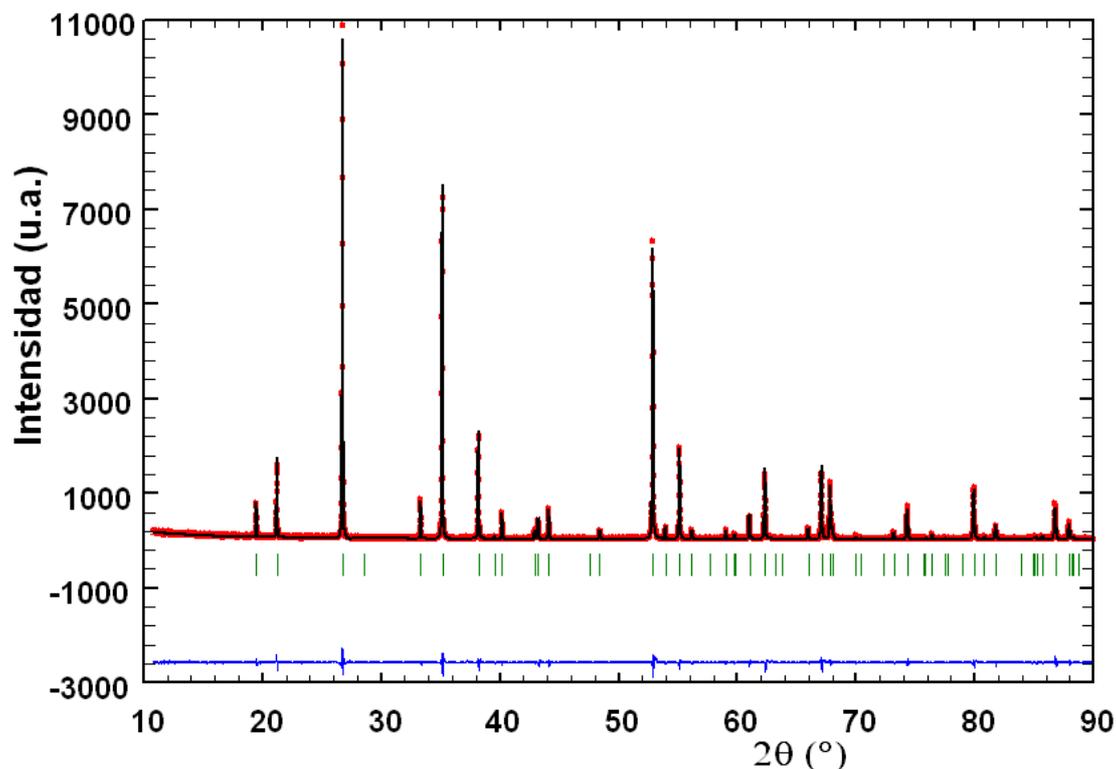


Fig. 4.11. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X del tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$, al modelo estructural recogido en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Parámetros estructurales de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$.						
Átomo	Ni	Nb	Ta	Ti	O1	O2
Sitio*	2a	4e	4e	4e	4f	8j
x/a	0	0	0	0	0.297(1)	0.3037(9)
y/b	0	0	0	0	0.297(1)	0.3037(9)
z/c	0	0.3314(9)	0.3314(9)	0.3314	0	0.356(2)
Occ.	0.125	0.03125	0.180(1)	0.0388(1)	0.25	0.5

*G.E. $P4_2/mnm$ (n°136)
 $a = 4.70689(3)$ Å, $c = 9.10273(8)$ Å, $V = 201.669(3)$ Å³
 $R_p: 9.95\%$, $R_{wp}: 13.5\%$, $R_{exp}: 9.72\%$, $R_{Bragg}: 5.25\%$, $\chi^2: 1.92$
 Composición: $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.44(1)}\text{Ti}_{0.31(1)}\text{O}_6$

En la Tabla 4.9 y la Fig. 4.12 se evidencia la disminución del tamaño de la celda al sustituir Ta⁵⁺ por Ti⁴⁺ según NiNb_{0.25}Ta_{1.75-y}Ti_yO_{6-δ} (y =0, 0.15, 0.30). Esta variación es de esperar teniendo en cuenta el diferente radio de Ta⁵⁺ y Ti⁴⁺ (0.64 Å y 0.605 Å, respectivamente, para una coordinación octaédrica [20]) y el pequeño efecto que el correspondiente número de vacantes de oxígeno puede tener en la celda. Para los valores de y =0, 0.15, 0.30, se observa un comportamiento lineal siguiendo la ley de Vegard. Esto confirma por una parte que Ti⁴⁺ efectivamente sustituye a Ta⁵⁺ formando una única fase.

Tabla 4.9. Parámetros y volumen de celda para NiNb _{0.25} Ta _{1.75-y} Ti _y O _{6-δ} (0 ≤ y ≤ 0.30).			
Muestra	a (Å)	c (Å)	V _{celda} (Å ³)
Tri-rutilo			
NiNb _{0.25} Ta _{1.75} O ₆	4.71839(3)	9.1252(1)	203.053(3)
Tri-rutilos sustituidos-Ti			
NiNb _{0.25} Ta _{1.6} Ti _{0.15} O _{6-δ}	4.7127(1)	9.1163(1)	202.47(1)
NiNb _{0.25} Ta _{1.45} Ti _{0.30} O _{6-δ}	4.7055(5)	9.1091(5)	201.69(3)

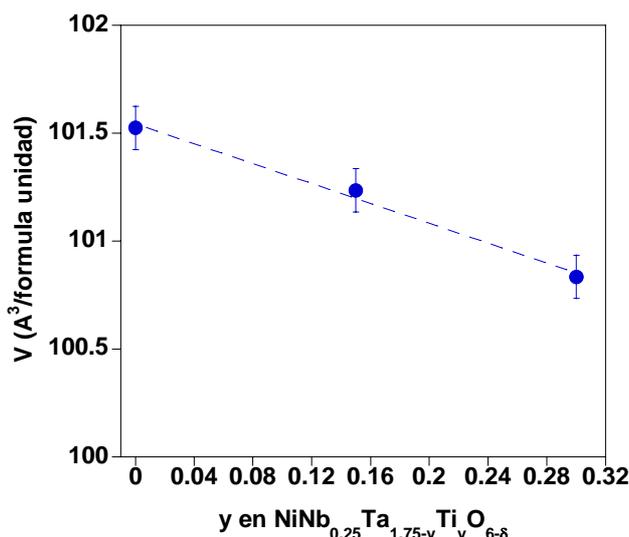


Fig. 4.12. Variación del volumen de celda (Å³, por fórmula unidad) en función del grado de sustitución (y=0, 0.15, 0.30) para muestras de la serie NiNb_{0.25}Ta_{1.75-y}O_{6-δ} preparadas al aire; (Z_{tri-rutilo}= 2 f.u./cel.unid.).

4.2. REDUCCIÓN DE LOS MATERIALES

Con objeto de aumentar el número de vacantes oxígeno se procedió a la preparación de muestras reducidas parcialmente a partir de los materiales de la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) que habían sido obtenidos previamente por síntesis cerámica. Para ello se les sometió a un tratamiento a 1373 K bajo flujo de 5% H_2/Ar durante 24 h, manteniéndose el flujo de gas durante todo el tratamiento, incluido el enfriamiento hasta temperatura ambiente.

El proceso de reducción provoca un cambio drástico en el color de la muestra, que pasa de amarillo (a) a gris intenso (b), tal como se aprecia en la Fig. 4.13.



Fig. 4.13. Cambio de color debido a la reducción a 1273 K bajo flujo de 5% H_2/Ar en muestras de la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$).

La caracterización mediante XRD de las muestras reducidas puso de manifiesto la descomposición de los materiales con formación de níquel metálico y otras fases cristalinas no identificadas.

4.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

4.3.1. Análisis termogravimétrico (ATD/TG)

Esta técnica se ha dirigido fundamentalmente al estudio de la estabilidad de los materiales preparados y a explorar la posibilidad de que se produzca algún cambio de fase al enfriar (recordar que los materiales se han preparado por templado desde 1073 K).

En la Fig. 4.14 se muestra, como ejemplo, el termograma de la muestra NiTa_2O_6 en atmósfera de aire, en el cual no se observa ninguna variación de peso significativa, si se tiene en cuenta la deriva instrumental del equipo, ni ningún efecto térmico relevante en todo el rango de temperatura estudiado, ni al calentar ni durante el enfriamiento (con excepción de la propia deriva del instrumento). El análisis del residuo mediante difracción de rayos-X confirma la estabilidad de la muestra NiTa_2O_6 . Para el resto de los materiales preparados el comportamiento es idéntico.

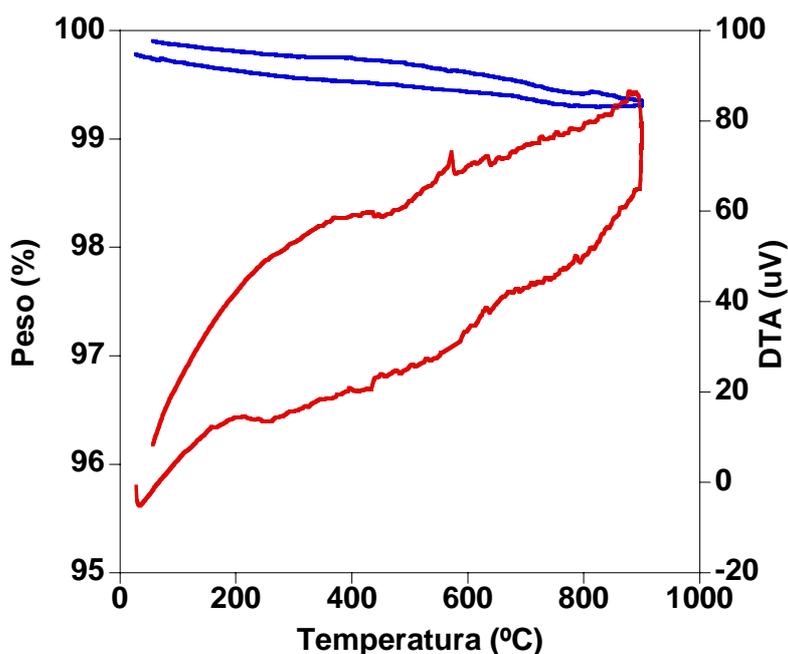


Fig. 4.14. Termograma de la muestra NiTa_2O_6 , TG (%) (—) y DTA (uV) (---).

4.3.2. Análisis termogravimétrico con una termobalanza Cahn de alta precisión

Esta técnica se ha utilizado fundamentalmente para realizar ensayos de reducción en atmósfera de $\text{He}(60\%)/\text{H}_2(40\%)$ de las muestras de composición nominal $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.30$) con el objetivo de determinar el mecanismo de compensación de carga que opera tras la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} . Esto es, para determinar si el descenso de carga positiva que supone esta sustitución se ve compensado por la formación de vacantes aniónicas, por la oxidación de Ni^{2+} o por ambos mecanismos.

De estos experimentos se espera obtener un valor aproximado de la cantidad de vacantes de oxígeno producidas por la sustitución aliovalente (Ta^{5+} por Ti^{4+}). La pérdida de masa (agua formada por pérdida de oxígeno) durante la reducción se relacionará con la presencia de Ni^{3+} si esta ocurre a temperaturas cercanas a la ambiente de acuerdo con los datos disponibles en la bibliografía [22, 23] o bien a la reducción de los cationes Nb^{5+} o Ta^{5+} si la pérdida se observa a más alta temperatura. Hay que hacer notar que si se produjera la reducción de Ni^{2+} provocaría la descomposición del material.

En un experimento típico una porción de unos 100-120 mg de polvo de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0, 0.15, 0.30$) previamente descarbonatado a 1423 K en aire, fue calentado en atmósfera de $\text{He}(60\%)/\text{H}_2(40\%)$ (presión parcial de oxígeno del orden de 10^{-38} atm) desde temperatura ambiente hasta 1173 K, a una velocidad de calentamiento de 5 K/min seguido de un tratamiento isoterma a esa temperatura durante 3 h. En la Fig. 4.15 se muestran los análisis termogravimétricos de las muestras $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0, 0.15, 0.30$) preparadas al aire.

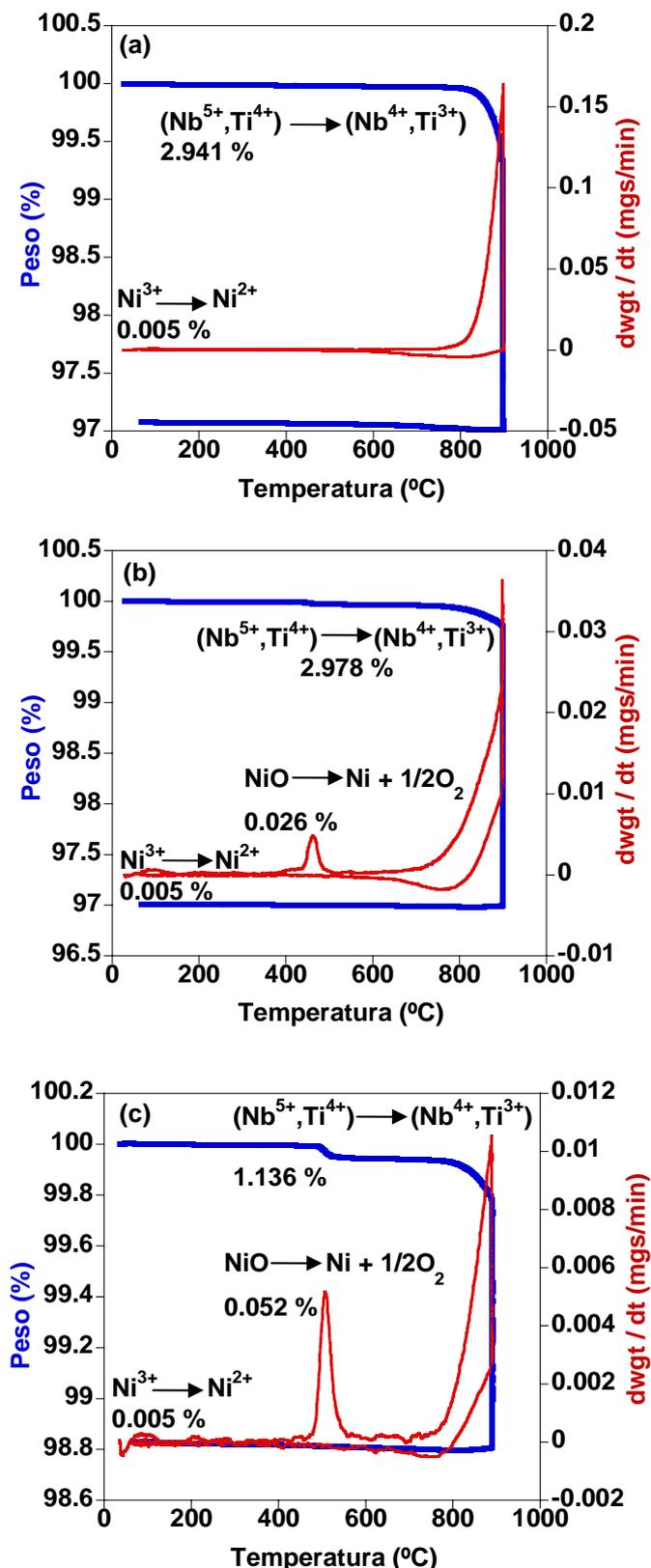


Fig. 4.15. Reducción en $\text{He}(60\%)/\text{H}_2(40\%)$ a 1173 K de la muestra preparada al aire $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ (a) $y = 0$; (b), $y = 0.15$ (b); (c) $y = 0.30$ (c).

Como se observa en la Fig. 4.15, ocurren tres pérdidas de peso:

1. A temperaturas en torno a 350 K se produce una pérdida de peso que corresponde a la reducción de Ni^{3+} a Ni^{2+} . Dicha pérdida de peso es constante para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0, 0.15, 0.30$) con un valor de 0,005%, muy próxima al límite de detección de la técnica. Por tanto, si efectivamente esta señal se asignara a la reducción de Ni^{3+} , la cantidad de Ni^{3+} sería muy pequeña e igual en todos los casos, en torno al 0.3% en átomo del níquel total en el material. Si este valor nos permite despreciar la presencia de tal defecto podemos proponer que la compensación de carga producida por la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} se realiza casi exclusivamente mediante la formación de vacantes aniónicas, (que venimos expresamos con “ δ ” en la fórmula nominal de la serie $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$). Así pues, existe una relación prácticamente lineal entre la cantidad de titanio y la cantidad de vacantes de oxígeno que, ahora podemos afirmar que viene dada por $\delta = y/2$. La muy pequeña fracción de níquel trivalente ya está presente en el material sin dopar, por lo que la introducción de titanio no parece tener ningún efecto sobre el estado de oxidación de aquél. Estos resultados se presentan en la Fig. 4.16.

2. La segunda pérdida de peso ocurre a 480°C, puede asignarse a la reducción de una pequeña cantidad (impureza) de NiO a níquel metálico. Así, por ejemplo, la cantidad presente en la muestra con $y = 0.3$ sería del 1.5% (en peso); estas cantidades se encuentran por debajo del límite de detección de la difracción de rayos-X.

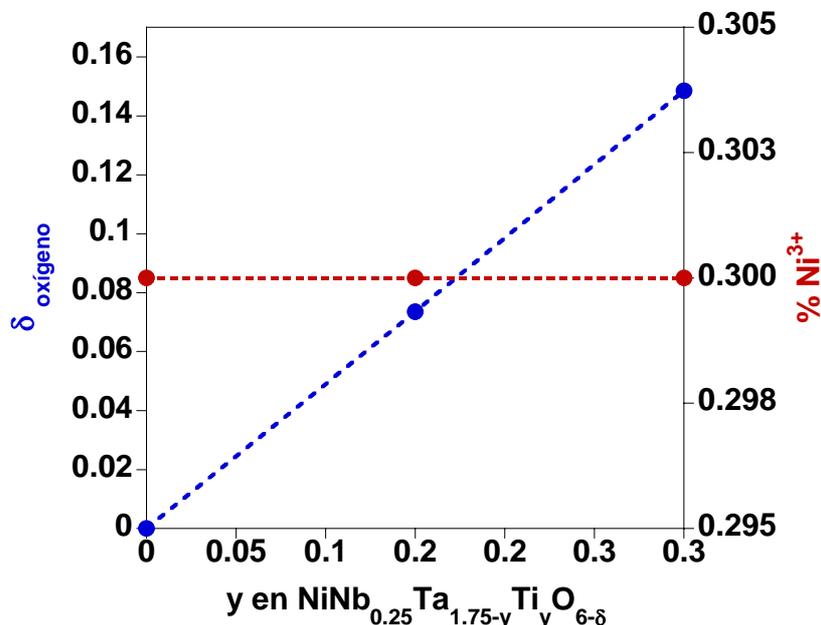


Fig. 4.16. Variación del $\delta_{\text{oxígeno}}$ (●) y de Ni^{3+} (●) en función de del grado de sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} , "y", en $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$,) para muestras preparadas al aire.

En la Tabla 4.10 se recogen los valores de las cantidades de Ni^{2+} y Ni^{3+} presentes en los materiales (en tanto por uno) así como la cantidad de NiO (tanto por ciento en peso) y los valores de δ deducidos de los valores obtenidos mediante el análisis termogravimétrico para la serie preparada en aire $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0, 0.15, 0.30$).

Tabla 4.10. Análisis termogravimétrico de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$).					
Tri-rutilos	Ni ²⁺	Ni ³⁺	NiO (%)	δ	Composición real
$\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_{6-\delta}$	0.997(2)	0.003(2)	0.01(1)	0.001(1)	$\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_{5.999(1)}$
$\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$	0.997(2)	0.003(2)	0.8(1)	0.074(1)	$\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.926(1)}$
$\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$	0.997(2)	0.003(2)	1.5(1)	0.148(1)	$\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.852(1)}$

3. La última pérdida de peso corresponde a la descomposición de las fases $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0, 0.15, 0.30$), evidenciada por los diagramas de difracción de rayos-X de los residuos (Fig. 4.17).

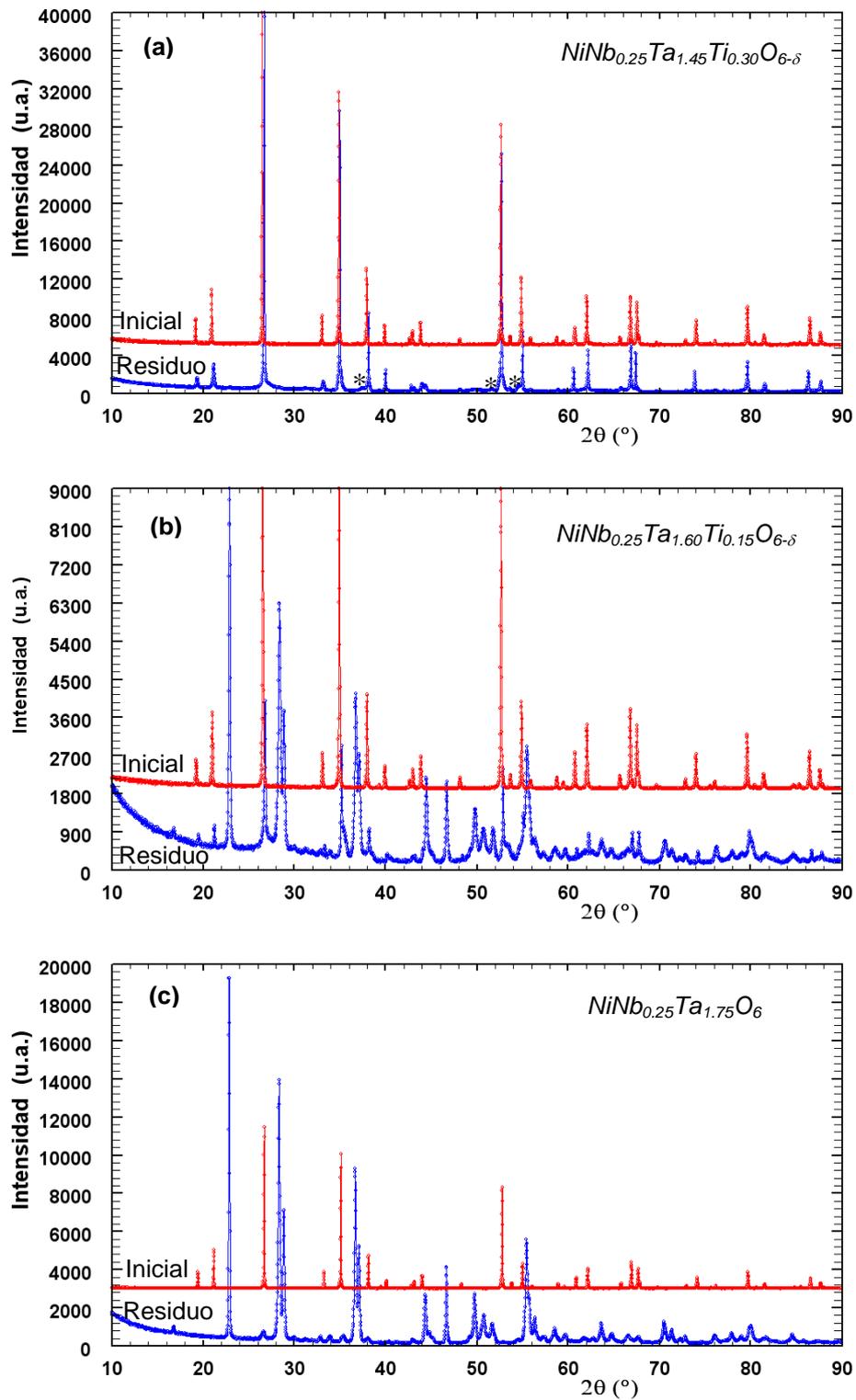


Fig. 4.17. Difractogramas de rayos-X del residuo del análisis termogravimétrico de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0.30, 0.15, 0$) (●) y del material inicial (●). La muestra se descompone parcialmente, se indican con asteriscos los picos de Ta_2O_5 (a) y descomposición total (b) y (c).

En dichos difractogramas se observa que a medida que aumenta el contenido de Ti aumenta la estabilidad de la estructura, para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ $y=0.30$ sigue existiendo como fase mayoritaria el tri-rutilo de partida aunque se produce una descomposición parcial con segregación de Ta_2O_5 marcada con asterisco (Fig. 4.17a). Sin embargo, para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ $y=0.15, 0$ (Fig. 4.17b y c) el tratamiento reductor provoca la descomposición total del material, las muestras se descomponen entre algunas fases a Ta_2O_5 y Nb_2O_5 y Ni metálico.

4.4. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA

Con objeto de realizar el estudio de la conductividad eléctrica de las serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) y $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$) mediante la técnica de *Espectroscopia de Impedancia* es necesaria la preparación de pastillas de suficiente densidad, preferiblemente mayor del 90% respecto a la densidad cristalográfica. Para alcanzar estos altos grados de densidad relativa se hace necesaria una adecuada compactación y sinterización de los polvos.

Las muestras obtenidas por síntesis cerámica fueron sometidas a un proceso de molienda mecánica en molino de bolas con recipientes y bolas de circona con acetona como medio dispersante durante 45 min para afinar el tamaño de grano y facilitar la posterior sinterización. Posteriormente, aproximadamente 400 mg de material molido se mezclaron con dos o tres gotas de una disolución saturada de polivinilalcohol en agua, aproximadamente 4% de PVA, que actúa como aglutinante. Una vez seca, la mezcla resultante se compactó en forma de pastillas cilíndricas utilizando un molde de 13 mm de diámetro en prensado uniaxial aplicando 1.5 tons/cm^2 . No obstante, algunas de las muestras tuvieron que ser conformadas mediante prensado uniaxial de doble efecto. Las pastillas en verde obtenidas se sometieron a un calentamiento lento 2 K/min hasta 1073 K en aire con objeto de descomponer el PVA y un posterior tratamiento de sinterizado a una temperatura óptima según el estudio de Lee et al. [23], 1523 K para las columbitas y 1573 K para los tri-rutilos sin sustituir y sustituidos-Ti.

Posteriormente se enfriaron lentamente las pastillas hasta 1073 K antes de proceder a un templado en aire desde esa temperatura. Tras este tratamiento térmico adicional algunas de las pastillas sinterizadas fueron molidas finamente en un mortero de ágata y caracterizadas por difracción de rayos-X para comprobar que no había habido ningún tipo de descomposición o cambio de fase durante el proceso de sinterización.

La densidad de las pastillas fue medida por el método de Arquímedes, con agua como medio líquido. Las pastillas obtenidas mediante síntesis cerámica para toda la serie preparada en aire $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) presentan densidades relativas en torno al 88%. Algunas muestras fueron sinterizadas a mayor temperatura hasta 1673 K durante 36 h y aún así no se consiguieron densidades superiores. Sin embargo, la densidad relativa de las pastillas obtenidas para los derivados sustituidos con Ti, por ejemplo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$), fue superior al 95 %. Parece pues que la introducción de titanio tiene un efecto positivo sobre el proceso de sinterización permitiendo la obtención de compactos relativamente densos.

4.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las Fig. 4.18, 4.19 y 4.20 se muestran algunas imágenes de SEM de la superficie de una pastilla del material de composición nominal $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ $x \leq 0.25$ (columbitas, Fig. 4.18), $x \geq 1$ (tri-rutilo, Fig. 4.19), y con composición nominal $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ $x \leq 0.30$ (tri-rutilo, Fig. 4.20), tomadas a 1000 aumentos con 20 KV de voltaje.

En la Fig. 4.18a coexisten dos tipos de granos, unos de menor tamaño (zona de brillo) que tienen más Nb, y otros mayores (zona gris) con más Ni. Esta falta de homogeneidad en la distribución catiónica podría ser debido a una cinética de reacción lenta entre los reactivos. Por otro lado, una observación similar fue descrita en el sistema MnNb_2O_6 por F. García Alvarado [24].

Sin embargo, en este caso los cristales pequeños tienen una composición enriquecida en manganeso, mientras que los grandes presentan un ligero exceso de niobio con respecto a la composición nominal. En cualquier caso, tanto el compuesto de manganeso como el de níquel las composiciones de los diferentes tipos de cristales nunca son muy lejanas de la nominal (relación 1:2). Estos resultados sugieren que los estados de oxidación promedio de los metales en estos materiales pueden ser ligeramente diferentes a A^{2+} ($A = \text{Mn}$ o Ni) y Nb^{5+} que corresponderían a la composición nominal estequiométrica MNb_2O_6 .

Este efecto parece desaparecer con la sustitución con Ta, ya que como puede observarse en la Fig. 4.18b sólo aparece un tipo de grano, con relación de Ni y Nb en proporciones próximas a la nominal (1:1.75).

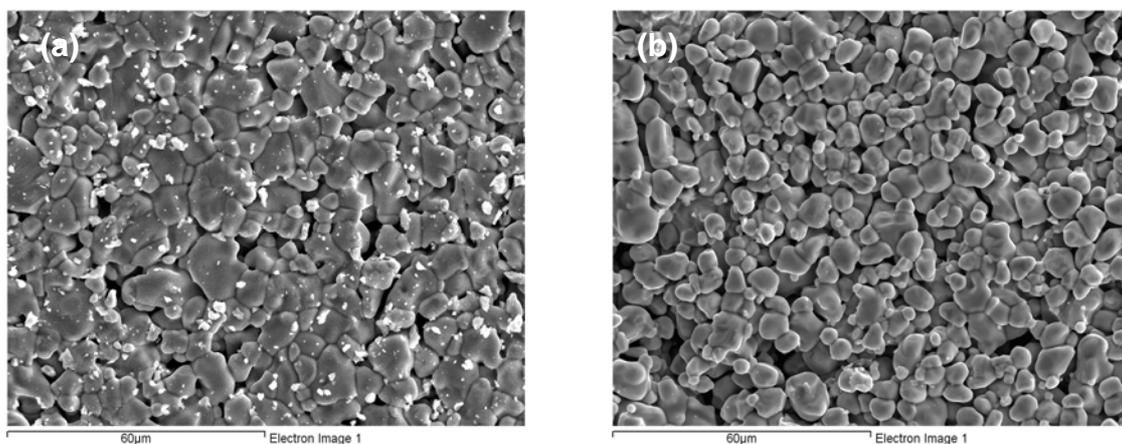


Fig. 4.18. Imagen obtenidas por SEM de la superficie de las pastillas obtenidas mediante prensado uniaxial de NiNb_2O_6 (a) y $\text{NiNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ (b) sinterizadas en aire a 1523 K.

La Fig. 4.19a presenta una imagen correspondiente a la superficie de la muestra donde se observa la naturaleza granular del material $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$. Se observa una única fase de composición muy próxima a la nominal. A medida que las muestras contienen más tántalo presentan un menor crecimiento del grano y, por tanto, un aumento del volumen de poro.

En la Fig. 4.19b se muestra la microestructura de una pastilla de NiTa_2O_6 , en la que se observan distintos contrastes o brillos en diferentes zonas, sin embargo tanto el tamaño de partícula como la morfología son iguales y de hecho se confirma por EDS que ambos tipos de cristales contienen Ta y Ni en proporciones que nunca son muy lejanas de la nominal (2:1).

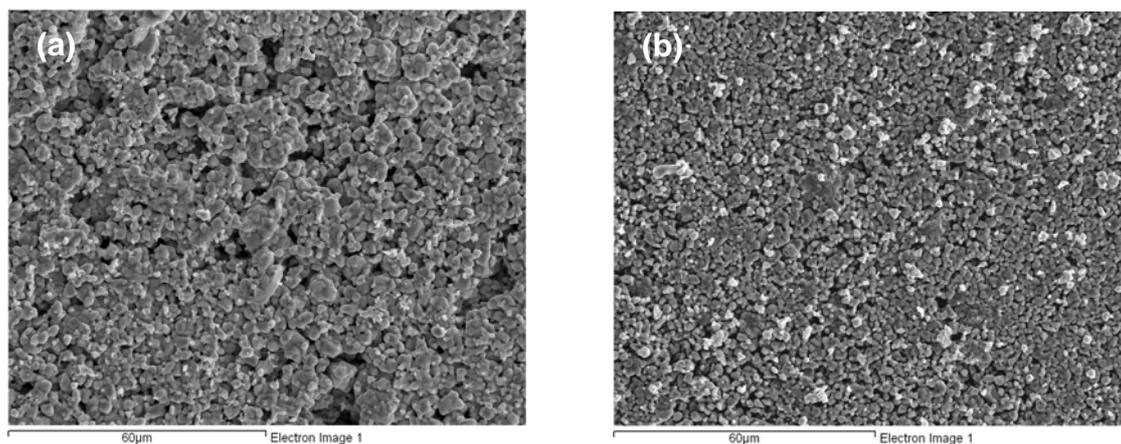


Fig. 4.19. Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de las pastillas obtenidas mediante prensado uniaxial de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ (a) y NiTa_2O_6 (b) sinterizadas en aire a 1573 K.

Resulta evidente que, el tamaño de grano de las muestras columbitas (con $x \leq 0.25$) es ligeramente superior al de las muestras con mayor contenido en Ta (de estructura tri-rutilo ($x \geq 1$)); esto podría influir en el grado de compactación y sinterización que pueda alcanzarse. En cualquier caso, se alcanzan niveles de sinterización no muy altos, lo que da lugar a una importante porosidad de las pastillas. Los grandes poros que se han formado debido al tamaño de partícula inicial no permiten una mayor densificación de las muestras, aunque se aumente el tiempo y la temperatura de sinterización.

Sin embargo cuando sustituimos Ta^{5+} por Ti^{4+} (en los tri-rutilos $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ $y=0.15, 0.30$) se observa, como ya comentamos, un efecto positivo sobre el grado de sinterización alcanzado. En la Fig. 4.20 se muestran las imágenes típicas de una cerámica de alta densidad ($> 95\%$) con una microestructura adecuada para la realización de medidas eléctricas (que es el objetivo que se persigue con la compactación y sinterización de los materiales).

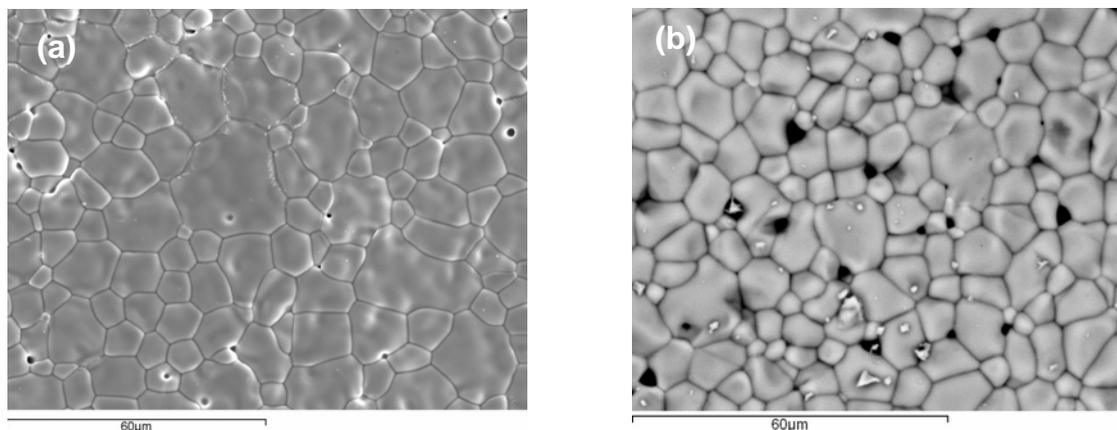


Fig. 4.20. Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de las pastillas obtenidas mediante prensado uniaxial de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$ (a) y $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.85}$ (b) sinterizadas en aire a 1573 K.

Como se ha venido comentando, las relaciones de los elementos metálicos determinados por EDS en todas las muestras están de acuerdo con las composiciones nominales correspondientes. Por ejemplo, para la muestra $\text{NiNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$, la fórmula estimada por EDS es $\text{NiNb}_{1.72(2)}\text{Ta}_{0.28(1)}\text{O}_6$ asumiendo un contenido de oxígeno correspondiente a la estequiometría ideal.

Las medidas de EDS muestran también que todos los granos, grandes y pequeños, tienen la misma composición y por tanto son la misma fase, corroborando la naturaleza monofásica de la muestra observada por XRD.

4.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Los máximos de difracción en los diagramas SAED obtenidos para diferentes composiciones del sistema $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) y algunos derivados sustituidos con Ti pueden interpretarse usando las correspondientes celdas obtenidas por difracción de rayos-X (descritas en la Sección 4.1.2.). Así, para las muestras de composición: NiNb_2O_6 (Fig. 4.21a y b) y $\text{NiNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ (Fig. 4.21c), con estructura columbita, los diagramas de difracción se indexan con una celda ortorrómbica con ejes $a \sim 5.70 \text{ \AA}$, $b \sim 14.03 \text{ \AA}$ y $c \sim 5.02 \text{ \AA}$.

Sin embargo, como se observa en los diagramas SAED aparecen máximos de difracción prohibidos por la simetría (G.E. P_{can} , para el cual sólo se deberían observar los máximos: $(0kl) \ l=2n$, $(h0l) \ h=2n$, $(hk0) \ h+k=2n$, $(h00) \ h=2n$, $(0k0) \ k=2n$ y $(00l) \ l=2n$); por ejemplo en la Fig. 4.21a se observa la reflexión (010) . Se puede descartar que aparezca por doble difracción, ya que se mantiene al girar como se muestra en la Fig. 4.21b. Además, en esta figura se observa el máximo (101) también prohibido en el grupo espacial P_{can} . Esto que se acaba de describir no parece ser una peculiaridad de este material (o de esta muestra) ya que, como se verá más adelante, la violación de la simetría generalmente aceptada para la estructura columbita es muy frecuente. Analizando las extinciones realmente observadas, se podría proponer un grupo espacial alternativo. Afortunadamente, en los siguientes capítulos se han estudiado otros materiales de estructura columbita que también presentan este tipo de violaciones de la simetría en sus diagramas SAED; usando conjuntamente la información arriba presentada y aquella que aparece en sucesivos Capítulos, podemos proponer como posibles simetrías para la estructura columbita alguno de los grupos espaciales: $Pmc2_1$ (nº. 26), $Pma2$ (nº. 28) o $Pmma$ (nº. 51) [25]. La elucidación entre estas posibilidades requeriría de un estudio cristalográfico más detallado, a realizar combinando diferentes técnicas de difracción (TEM, XRD y NPD).

En este punto es interesante resaltar que en un estudio por difracción de neutrones de polvo de FeNb_2O_6 [26] los resultados parecen indicar la existencia de alguna distorsión estructural que podría dar lugar a una simetría monoclinica; sin embargo estos autores no llegan a una conclusión definitiva. No obstante, con anterioridad [10] un estudio de difracción de neutrones sobre monocristales de MnNb_2O_6 parece confirmar la estructura y simetría generalmente aceptada. Así pues, los detalles de la estructura tipo columbita parece aún hoy un tema abierto.

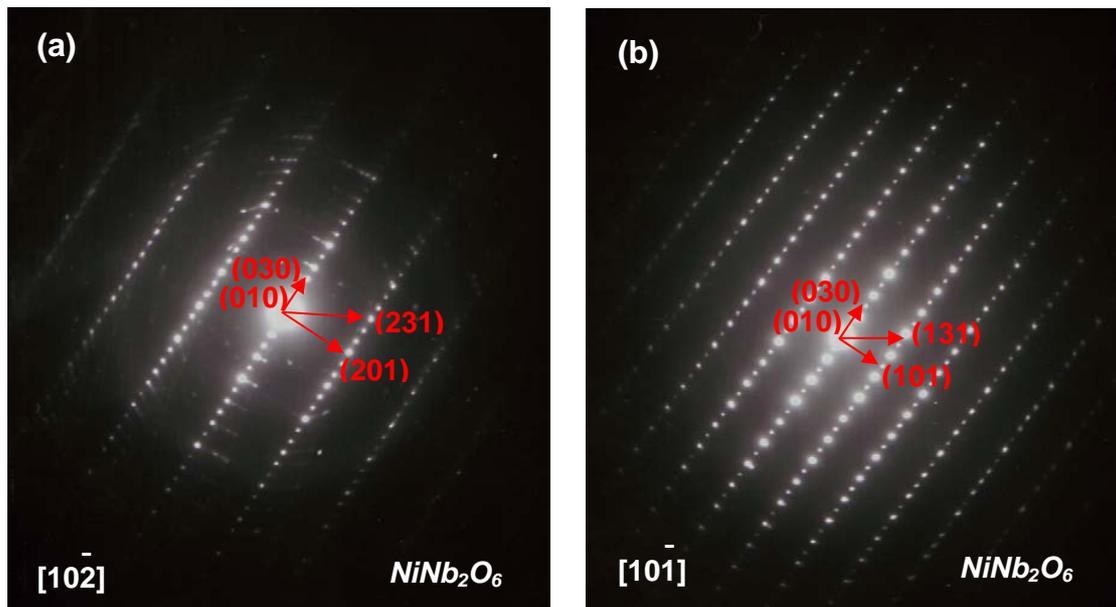


Fig. 4.21. Diagramas SAED de la columbita NiNb_2O_6 preparada en aire: (a) tomado a lo largo del eje de zona $[10\bar{2}]$ y (b) $[10\bar{1}]$ por giro del cristal a lo largo de la dirección $[010]$; los spots del tipo $(0kl)$ con $k=2n+1$ y $(h0l)$ con $h=2n+1$ suponen una violación de la simetría P_{can} .

De la misma manera, para la columbita $\text{NiNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ (Fig. 4.22) también se observa el máximo de difracción prohibido por simetría (G.E. P_{can}) con extinciones $(0kl)$ $k+l=2n+1$.

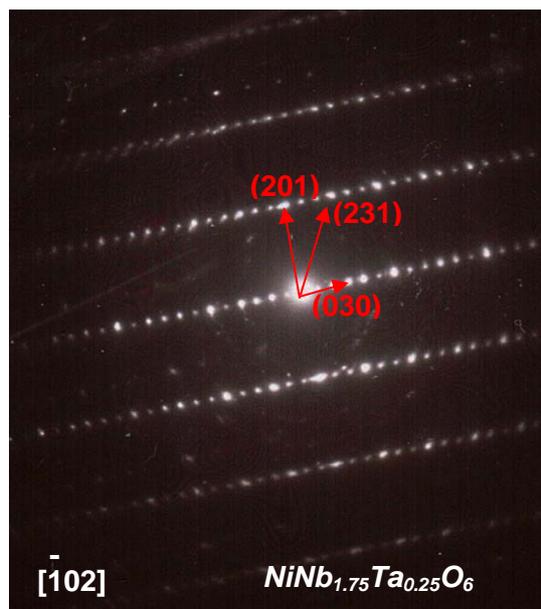


Fig. 4.22. Diagrama SAED de la columbita $\text{NiNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ preparada en aire tomado a lo largo del eje de zona $[\bar{1}02]$; los máximos $(0kl)$ con $k=2n+1$ estarían prohibidos por la simetría P_{can} .

Al igual que para los materiales tipo columbita, en los compuestos con estructura tri-rutilo también se observa en algunos casos máximos de difracción prohibidos por simetría (G.E. $P4_2/mnm$ con extinciones $(0kl)$ $k+l=2n+1$, $(00l)$ $l=2n+1$ y $(h00)$ $h=2n+1$). Así, para el compuesto NiTa_2O_6 en la Fig. 4.23 se observan picos con índices $(00l)$ con l impar, que no parece deberse a doble difracción, ya que se mantienen al girar el cristal.

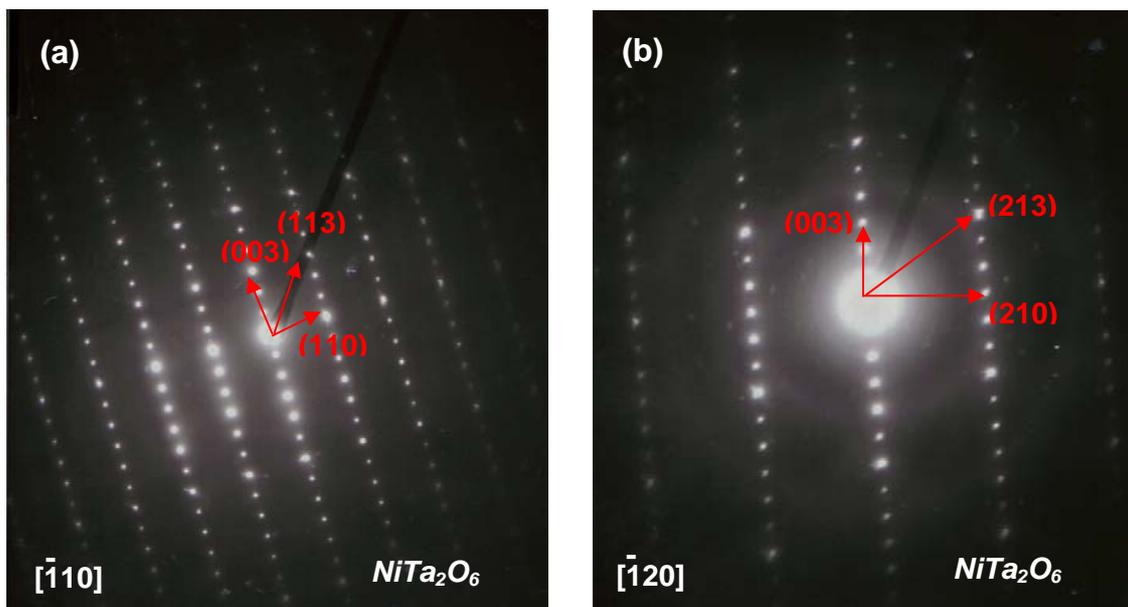


Fig. 4.23. Diagramas SAED del tri-rutilo NiTa_2O_6 preparado en aire: (a) tomado a lo largo del eje de zona $[\bar{1}10]$ y (b) a lo largo del eje de zona $[\bar{1}20]$ por giro del cristal sobre la dirección $[001]$; los spots del tipo $(00l)$ con $l=2n+1$ suponen una violación de la simetría $P4_2/mnm$ y no parece deberse a doble difracción ya que se mantienen al girar.

Por su parte, para el compuesto $\text{NiNb}_{0.50}\text{Ta}_{1.50}\text{O}_6$ se han obtenido una serie de diagramas SAED sobre un mismo cristal desde el eje de zona $[\bar{1}51]$ hasta $[\bar{1}11]$ girando en torno al eje $[101]$. En algunas de estas micrografías (Fig. 4.24) aparecen spots del tipo $(0kl)$ con $k+l=2n+1$ prohibidas por simetría (G.E. $P4_2/mnm$). Sin embargo en este caso al no haberse realizado un estudio exhaustivo no se puede excluir que aparezcan por doble difracción (no obstante, es poco probable que se deba a esto ya que aparecen en las micrografías tomadas a lo largo del eje $[\bar{1}41]$ y $[\bar{1}21]$).

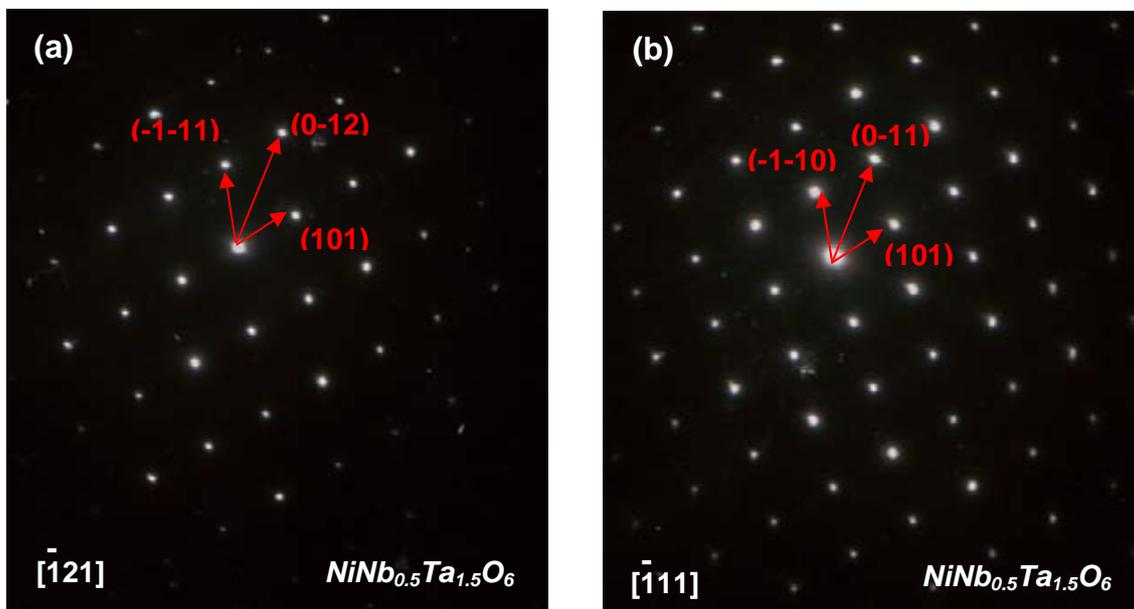


Fig. 4.24. Diagramas SAED del tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ preparado en aire: (a) tomado a lo largo del eje de zona $[\bar{1} 21]$; (b) a lo largo del eje de zona $[\bar{1} 11]$ para los máximos $(0kl)$ con $k+l=2n+1$ suponen una violación de la simetría $P4_2/mnm$.

Parece pues que los tri-rutilos de la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($1 \leq x \leq 2$) presentan algún tipo de distorsión que reduce la simetría con respecto a la del aristotipo; con base a esta información podemos proponer como simetrías probables para nuestros materiales los grupos espaciales: $P42_12$ (nº. 90) o $P\bar{4}2_1m$ (nº. 113) si se mantiene la simetría tetragonal (existen otras posibilidades fuera del sistema tetragonal de simetría aun más baja) [25]. Al igual que ya se comentó para el caso de las columbitas, haría falta un estudio muy detallado combinando diferentes técnicas de caracterización estructural para elucidar completamente la estructura de estos materiales, lo que queda fuera del objetivo de este trabajo.

En los tri-rutilos sustituidos-Ti también se observa máximos de difracción prohibidos por simetría. Así, para el tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ (Fig. 4.25) se observan picos con índices (00l) con l impar, que no parece deberse a doble difracción, ya que se mantienen al girar el cristal. Para el tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ (Fig. 4.26) las micrográficas SAEDs también presentan máximos prohibidos por simetría, al igual que en los casos anteriores se puede descartar que se observen por doble difracción ya que no desaparecen por giro del cristal.

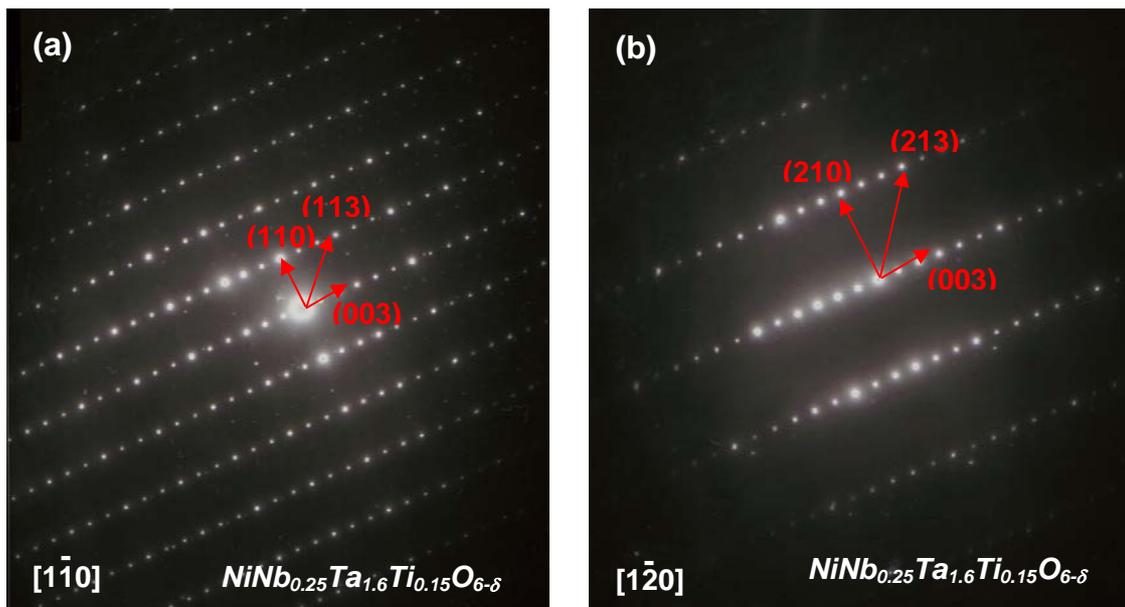


Fig. 4.25. Diagramas SAED del tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ preparado en aire, (a) tomado a lo largo del eje de zona $[1\bar{1}0]$ y (b) a lo largo del eje de zona $[1\bar{2}0]$ por giro del cristal sobre la dirección $[001]$; los spots del tipo (00l) con $l=2n+1$ suponen una violación de la simetría $P4_2/mnm$ y no parece deberse a doble difracción ya que se mantienen al girar.

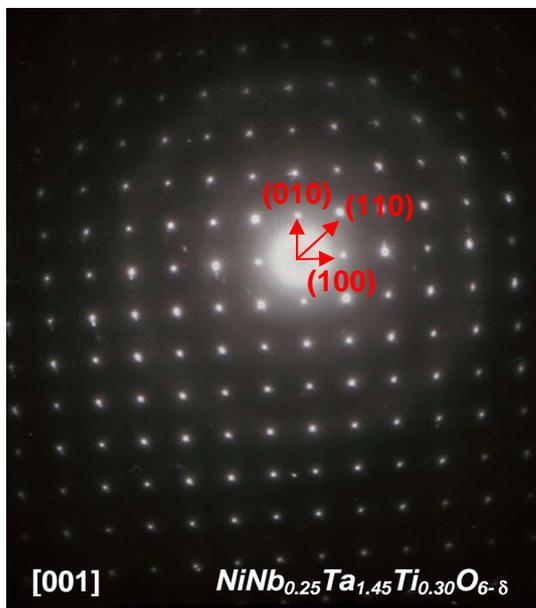


Fig. 4.26. Diagrama SAED para el tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ preparado en aire, tomado a lo largo del eje de zona $[001]$; los máximos $(h00)$ $h=2n+1$ suponen una violación de la simetría $P4_2/mnm$.

4.6. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Se han llevado a cabo medidas de las propiedades magnéticas del tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ y su derivado sustituido con Ti^{4+} ($\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$) con el fin de obtener información sobre el estado de oxidación de los cationes presentes y en particular los cambios inducidos mediante la sustitución parcial del Ta^{5+} por Ti^{4+} .

En la Fig. 4.27a se representa la susceptibilidad magnética molar (χ_m), para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ y $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$, en función de la temperatura entre 2 y 300 K. Ambos muestran un comportamiento similar, observándose una interacción antiferromagnética a bajas temperaturas y un comportamiento paramagnético tipo Curie-Weiss (por encima de la temperatura de Néel) típico de NiNb_2O_6 según fue descrito por Fues [27].

Respecto a la interacción antiferromagnética, la sustitución con Ti^{4+} implica una disminución en el valor de la temperatura de Néel, pasando de ser 23.02 K en el caso de la muestra no sustituida y $y = 0$ ($\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$) a 7.75 K en el caso de la sustitución con $y = 0.3$ ($\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$). Así pues, la sustitución debilita de alguna forma la interacción antiferromagnética de los iones níquel.

En la Fig. 4.27b se representa el inverso de la susceptibilidad magnética ($1/\chi_m$) frente a la temperatura para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ y $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$, en la que se puede ver la linealidad propia de éste último comportamiento entre 100 y 300 K. El ajuste de los datos experimentales de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ da como resultado una constante de Weiss $\theta = -35.81$ K y una constante de Curie $C = 1.28$, la cual está de acuerdo con la esperada para un sistema en el que el único ión magnético es el Ni^{2+} . El momento magnético experimental a temperatura ambiente es $3.2 \mu_B$, que está dentro del valor habitual para Ni^{2+} en óxidos [28-30], en el cual se observa una contribución importante del momento angular de los electrones al momento magnético. Así pues, para el ajuste de los datos experimentales del tri-rutilo sustituido-Ti, $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$, se ha aplicado un modelo de Curie-Weiss sin término independiente de la temperatura (*TIP*). Como resultado del ajuste de los datos experimentales, se obtiene una constante de Weiss $\theta = -49.08$ K y una constante de Curie en torno a $C = 1.485$, ligeramente superior al valor de 1.28 obtenido en el caso del tri-rutilo sin sustituir, $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$.

Por tanto, los momentos magnéticos respectivos son $3.4 \mu_B$ para el material sustituido-Ti y $3.2 \mu_B$ para el material sin sustituir. Todo esto sugiere que la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} sólo provocaría la oxidación de una muy pequeña cantidad de Ni^{2+} a Ni^{3+} , de acuerdo con los resultados de los análisis termogravimétricos (en torno al 0.3% Ni^{3+}). Así, las medidas magnéticas confirman que el mecanismo de compensación de carga de la sustitución aliovalente es la formación de vacantes aniónicas.

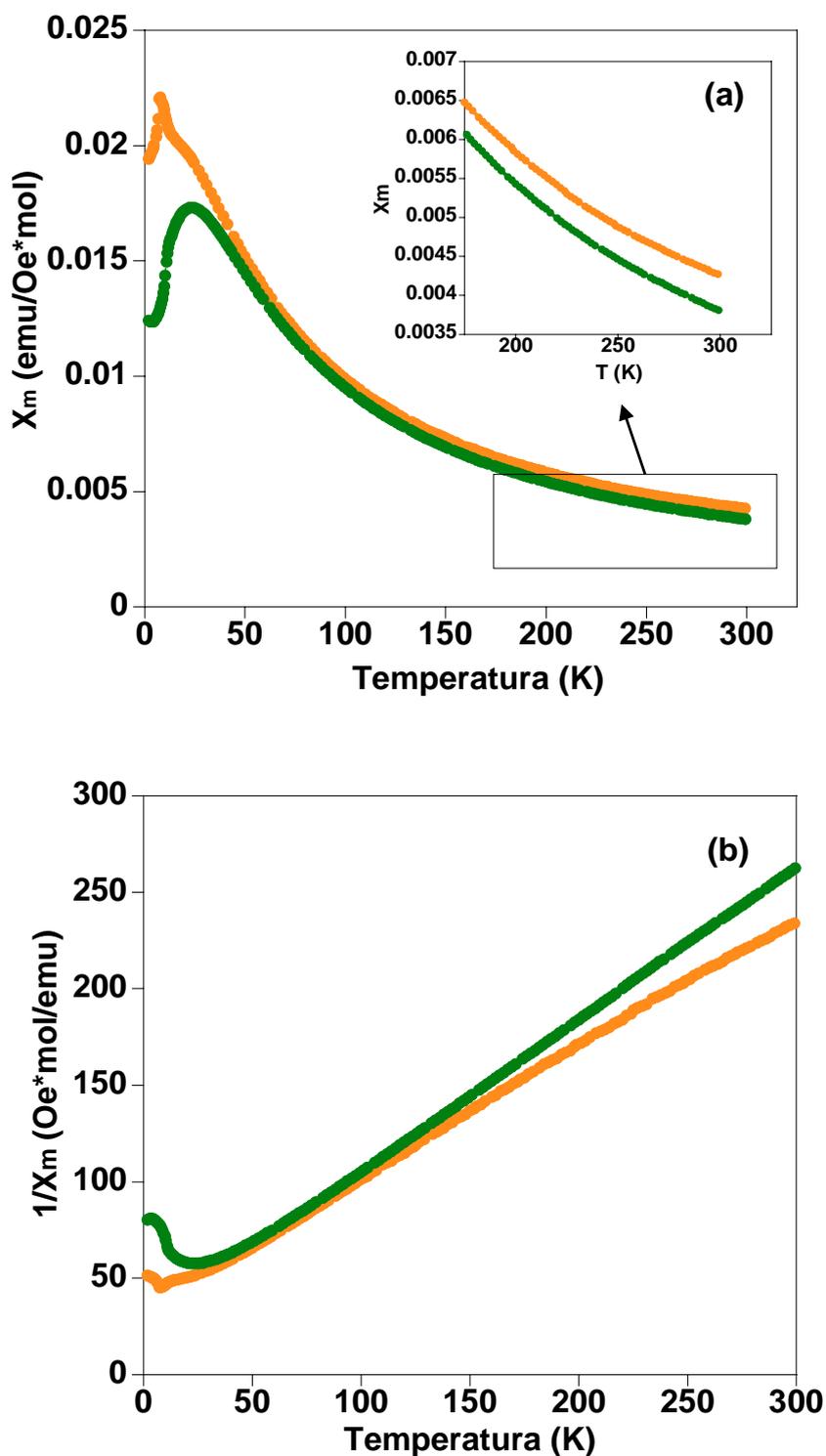


Fig. 4.27. Variación de la susceptibilidad magnética (a) y de su inversa (b) en función de la temperatura para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ (●) y $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ (●). En la gráfica (a) el inset muestra un detalle del comportamiento a alta temperatura.

Por otra parte, se observa un claro incremento de la susceptibilidad en el tri-rutilo sustituido-Ti; como se representa en la Fig. 4.28, esta diferencia aumenta al aumentar la temperatura y no puede deberse a electrones deslocalizados, ya que de ser así se observaría una contribución tipo *TIP* (paramagnetismo independiente de la temperatura) como ya se ha comentado en la sección 3.5.3.

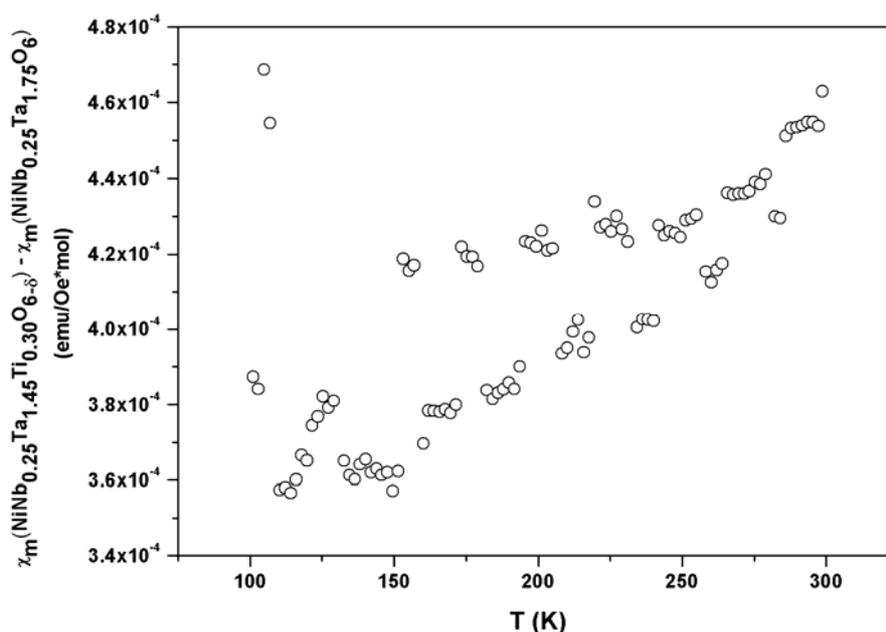


Fig. 4.28. Diferencia de χ_m de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ frente a la temperatura.

4.7. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica del sistema $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) y algunos derivados sustituidos-Ti, $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$), se ha llevado a cabo mediante *Espectroscopía de Impedancia* (apartado 4.6.1.), para determinar la conductividad total y las diferentes contribuciones a la misma del interior de los granos y de la frontera de grano. Por otro lado, en el apartado 4.6.2 se presenta el estudio realizado por medidas de polarización de electrodos (*Ion-Blocking*) con objeto de estimar si existe alguna contribución iónica; dado que actualmente no se dispone de equipamiento adecuado para realizar medidas de conductividad a diferentes presiones parciales.

4.7.1. Espectroscopia de Impedancia

Las mismas muestras que fueron estudiadas por SEM se usaron previamente para hacer un estudio por *Espectroscopía de Impedancia*. Para esta caracterización se emplearon pastillas sinterizadas con geometría cilíndrica con densidades aparentes próximas al 88% para el sistema $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) y superiores al 95% para los tri-rutilos sustituidos-Ti, $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$). Los electrodos de las pastillas cilíndricas se obtuvieron pintando ambas caras con pasta de platino y curándolas luego a 1173 K. La rampa de calentamiento empleada fue de 2 K/min.

Para las medidas eléctricas mediante impedancia se aplicaron voltajes de 100mV y frecuencias en el rango 1 Hz –1 MHz en atmósfera de aire. Este rango es adecuado para observar, en función de la naturaleza de la muestra, la separación de las contribuciones del grano del material (también llamado “*bulk*” = *B*, *b*) y las fronteras de grano (“*grain boundary*” = *GB*, *gb*) a la conductividad total, tal como se refleja en los diagramas de Nyquist que se presentarán a continuación.

4.7.1.1. Comportamiento de la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

A modo de ejemplo, en la Fig. 4.29 se muestra la dependencia de la parte real de la impedancia, Z' , frente a la frecuencia a diferentes temperaturas en el rango de 1040 a 623 K en sentido descendente, para la columbita con composición nominal $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ en atmósfera de aire. Como se observa, el material tiene un comportamiento semiconductor, ya que la resistencia disminuye al aumentar la temperatura. Los valores de conductividad total de la muestra se pueden obtener de los valores de Z' en las regiones en las que se observa un plateau en la gráfica. La mayor dispersión a altas frecuencias es debida a la contribución capacitiva del dispositivo de medida.

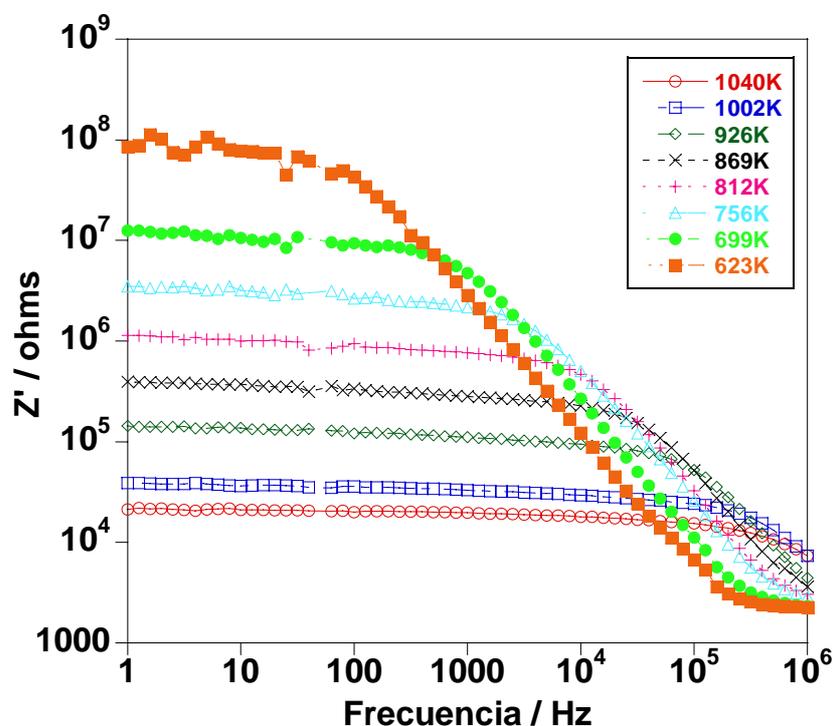


Fig. 4.29. Representación de la parte real de la impedancia frente a la frecuencia a distintas temperaturas para la columbita $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ en atmósfera de aire.

De dicha representación se puede obtener el valor de la conductividad total, si bien para separar la contribución de interior y frontera de grano es más conveniente la utilización de los diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z'). Se presenta tan solo una selección de diagramas por muestra que pretende tan solo mostrar el comportamiento general.

En la Fig. 4.30 se representan los diagramas de Nyquist obtenidos en aire a dos temperaturas distintas, para $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ $x=0$. A altas temperaturas, por ejemplo a 850 K (Fig. 4.30a) se distinguen claramente dos contribuciones, una de alta frecuencia cuya capacidad se encuentra en torno a 10^{-12} F·cm⁻¹ y otra de baja frecuencia cuya capacidad se encuentra en torno a 10^{-9} F·cm⁻¹. Ambas contribuciones pueden entonces ser asignadas a un proceso de interior y frontera de grano respectivamente [31].

En los diagramas obtenidos a más baja temperatura, por ejemplo a 700 K (Fig. 4.30b), es posible distinguir sólo los valores de resistencia del interior del grano ($10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$) [31]. De manera que a medida que la temperatura disminuye va desapareciendo la respuesta debida a la contribución de la frontera de grano y el interior del grano se va cerrando por el extremo de altas frecuencias hasta interceptar el eje de abscisas (se puede comprobar que la curva desarrollada pasa por el origen). Dado que los diámetros de los semicírculos observados corresponden a la resistencia de las respectivas contribuciones, puede decirse, a la vista de la Fig. 4.30 que la resistencia total es dominada por el interior del grano, ocurriendo esto para todas las temperaturas en las que se observan ambas contribuciones claramente.

En las medidas por debajo de 600 K ya no es posible distinguir los valores de resistencia del interior y frontera de grano, ya que las frecuencias características de aparición de estos procesos se encuentran fuera del rango de medida del equipo, por lo que tan solo es posible obtener valores de conductividad dominada por interior del grano a partir de la extrapolación de la curva al corte con el eje real en el rango de baja frecuencias. No obstante, la elevada resistencia (10^7 ohm) que se observa lleva a que la determinación de los correspondientes valores por debajo de 550 K no sea muy precisa. En cualquier caso, estos diagramas de Nyquist permiten comprobar que nos encontramos ante materiales con una elevada resistencia incluso a altas temperaturas. El comportamiento y los correspondientes valores de capacitancia obtenidos para $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ $x=0.25$ son similares.

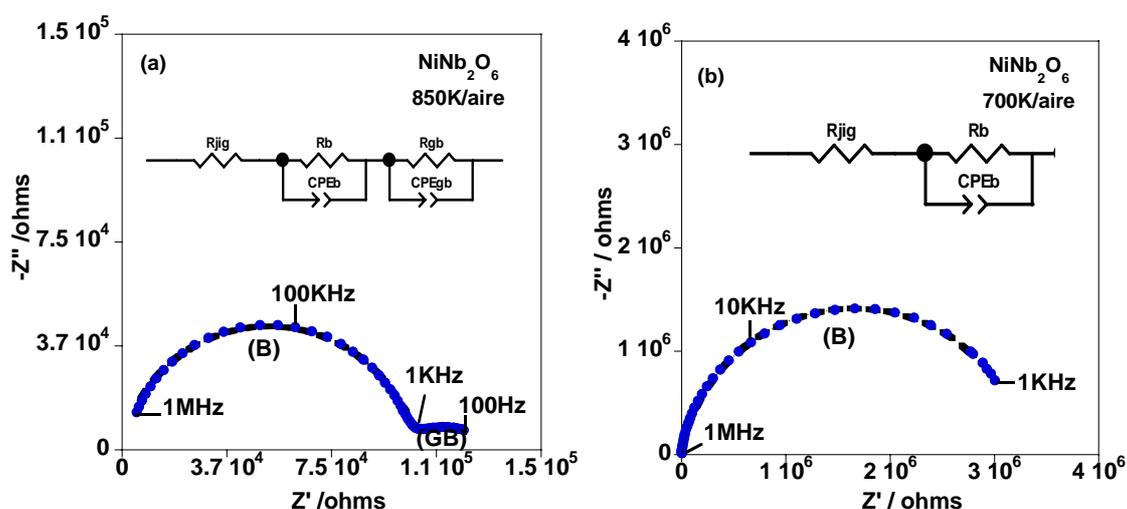


Fig. 4.30. Espectros de impedancia representativos para NiNb_2O_6 sinterizada a 1523 K, (a) temperatura de ensayo 850 K y (b) temperatura de ensayo 700 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo.

En la Fig. 4.31 se muestran las representaciones de tipo Arrhenius para $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ $x=0$ y 0.25 en las que se puede observar que la dependencia de la conductividad sigue un comportamiento de semiconductor con la temperatura para el interior (a) y frontera de grano (b). Como se puede ver, ambas contribuciones tienen una dependencia lineal, en los rangos de temperatura donde los valores de resistencia extraídos de la impedancia compleja son fiables, con el inverso de la temperatura, por lo que se pueden obtener valores para las energías de activación de ambos procesos.

En la Fig. 4.31a se puede ver que al aumentar el contenido de Ta en la columbita tiene un pequeño efecto perjudicial en la conductividad del interior del grano. Para $x=0.25$ la conductividad a 1073 K es muy baja ($^{1073}\text{K}\sigma_B=10^{-5}\text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$) y además las energías de activación son muy altas (aproximadamente 1.3 eV). Por otro lado, el comportamiento de Arrhenius de la conductividad de la frontera de grano para $x=0$ y 0.25, parece ser más sensible a la sustitución de Ta, como se puede observar en la Fig. 4.31b.

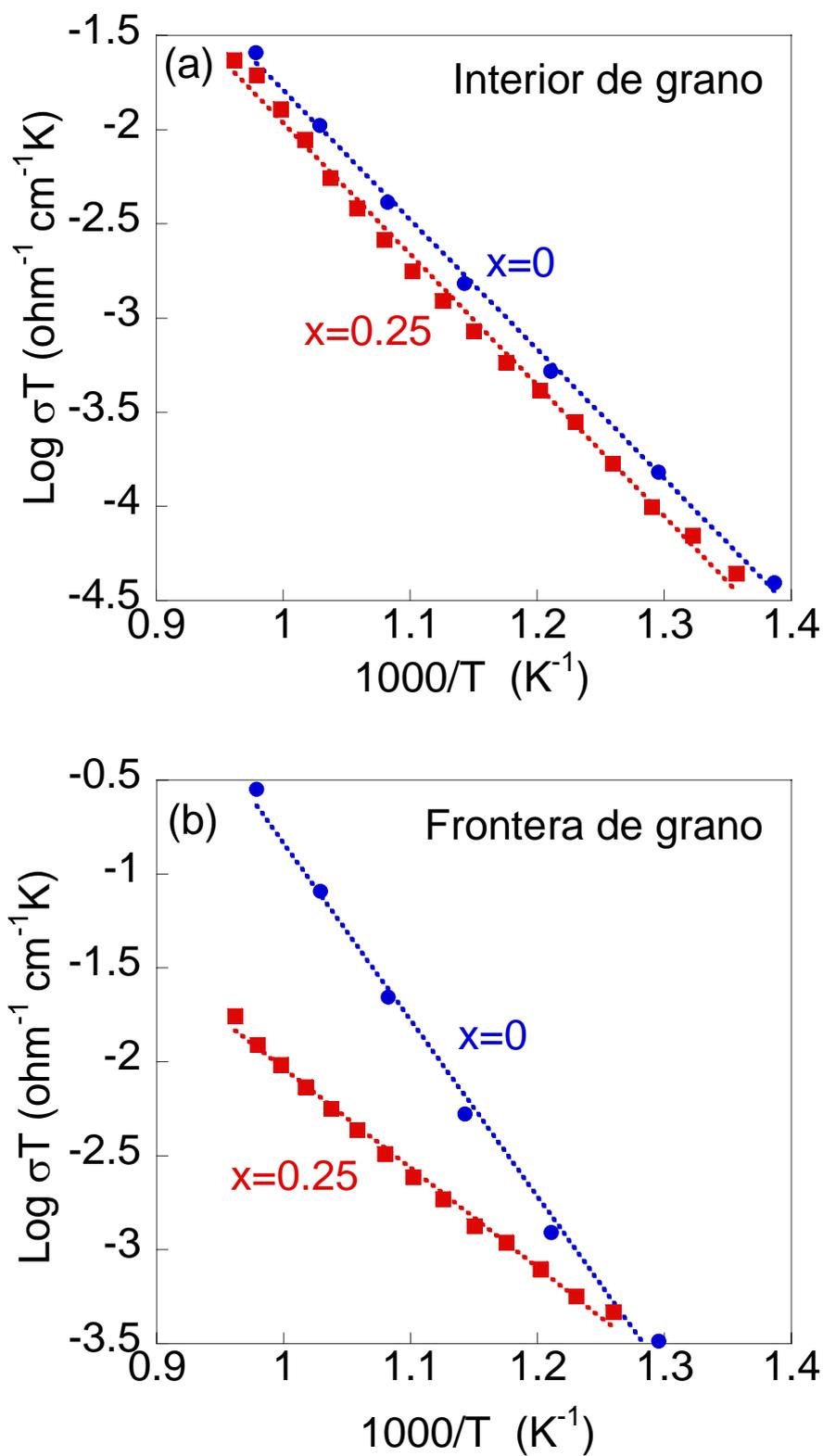


Fig. 4.31. Gráficas de Arrhenius para la conductividad de $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($x=0$ y 0.25) en aire en función del inverso de la temperatura: (a) interior y (b) frontera de grano.

4.7.1.2. Comportamiento de la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($1 \leq x \leq 2$)

A modo de ejemplo, en la Fig. 4.32 se muestra la dependencia de la parte real de la impedancia, Z' , frente a la frecuencia para varios valores de temperatura entre 1117 y 721 K en sentido descendente para el tri-rutilo con composición nominal $\text{NiNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ en atmósfera de aire. Como se observa, el material tiene un comportamiento semiconductor, ya que la resistencia disminuye al aumentar la temperatura.

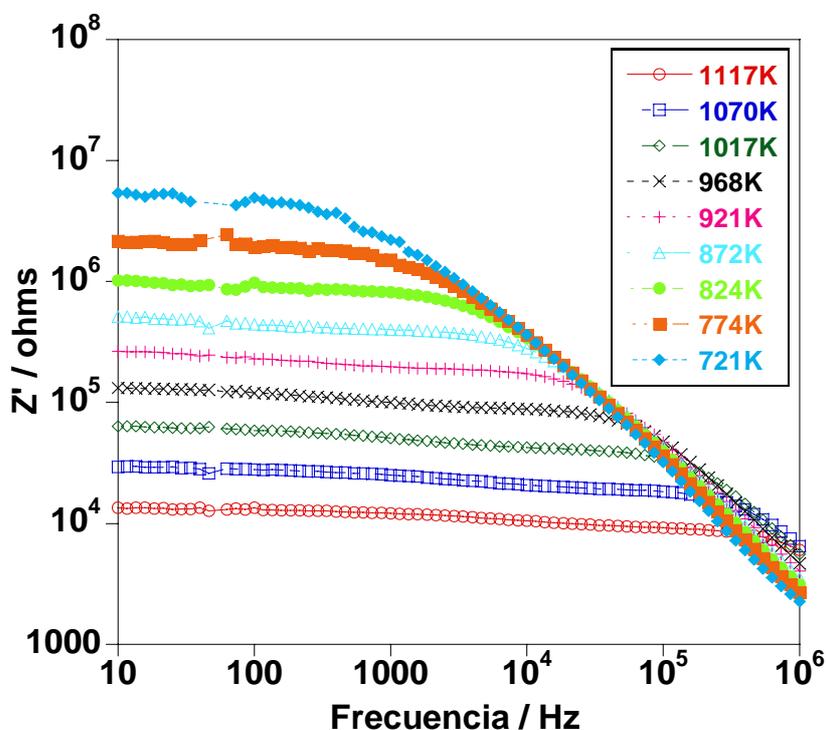


Fig. 4.32. Representación de la parte real de la impedancia frente a la frecuencia a distintas temperaturas para el tri-rutilo $\text{NiNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ en atmósfera de aire.

Las bajas conductividades y altas energías de activación son también características de los tri-rutilos $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ con $x=1, 1.5, 1.75$ y 2 . De los correspondientes diagramas de Nyquist (véase, Fig. 4.33) se extraen los diferentes valores de capacitancias y resistencias correspondientes a los fenómenos observados.

Los semicírculos de alta frecuencia se asignan a la respuesta del interior de grano en vista de sus capacidades ($10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$) [31]. A baja frecuencia la forma de los semicírculos observados les hace sólo modelizables en algunos casos, para ellos fueron calculadas capacidades aproximadas de $10^{-9} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$. Estos valores sugieren que este semicírculo es debido a la respuesta de la frontera de grano [31]. En otros casos, no fue posible calcular las capacidades de los semicírculos de baja frecuencia, debido a la respuesta muy plana, por ejemplo en el caso de NiTa_2O_6 (veáse Fig. 4.33 a).

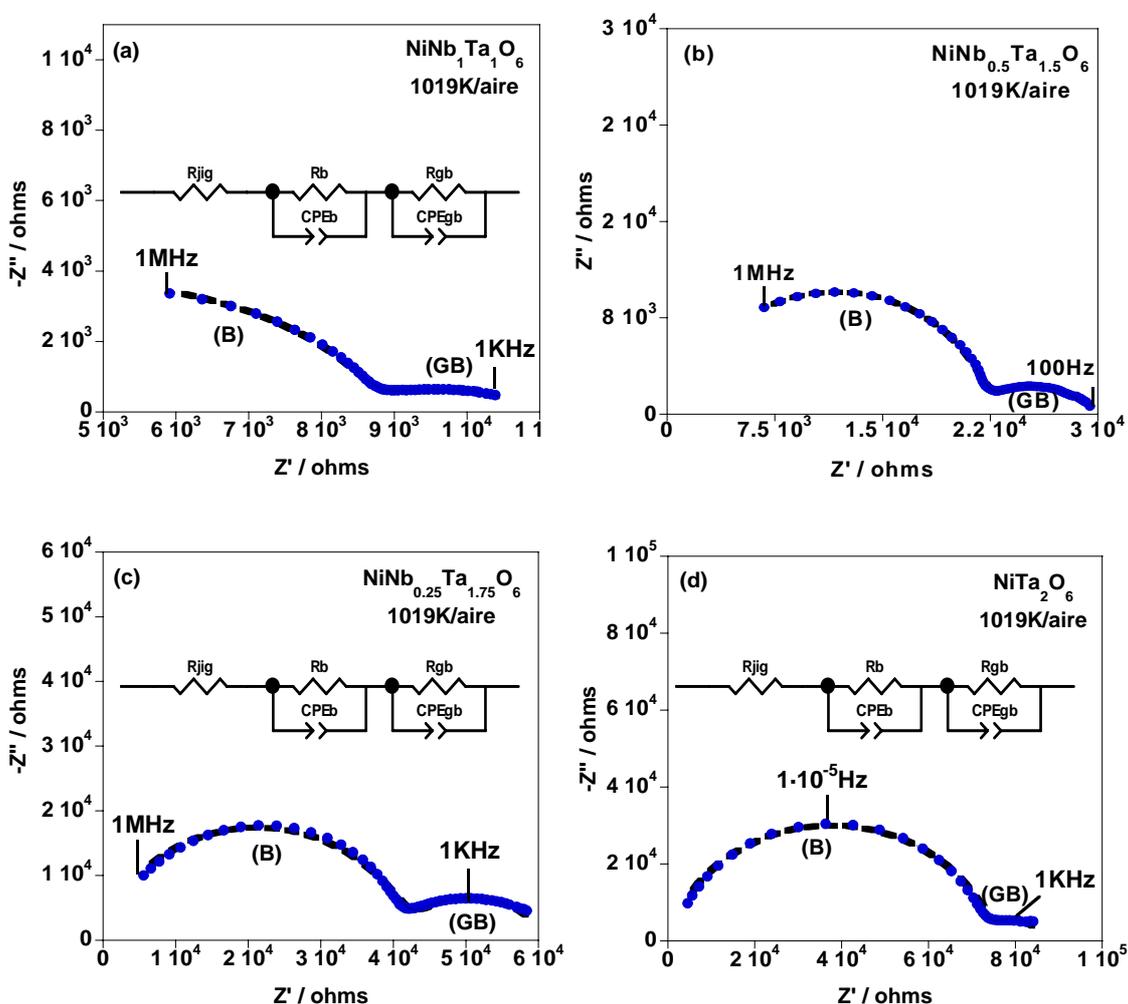


Fig. 4.33. Espectros de impedancia representativos para los tri-rutilos $\text{NiNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_6$ (a), $\text{NiNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ (b), $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$ (c) y NiTa_2O_6 (d) sinterizado a 1573 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo.

En la Fig. 4.34 se muestra la gráfica de Arrhenius de la conductividad del interior del grano para los tri-rutilos con composición nominal $x= 1, 1.5, 1.75$ y 2.0 . Se puede observar que la conductividad es muy baja y la energía de activación muy alta (más de 1eV en todos los casos). Mientras que para la dependencia de la frontera de grano con la temperatura, se obtuvo poca información debido a la repuesta muy plana obtenida en la mayoría de los casos.

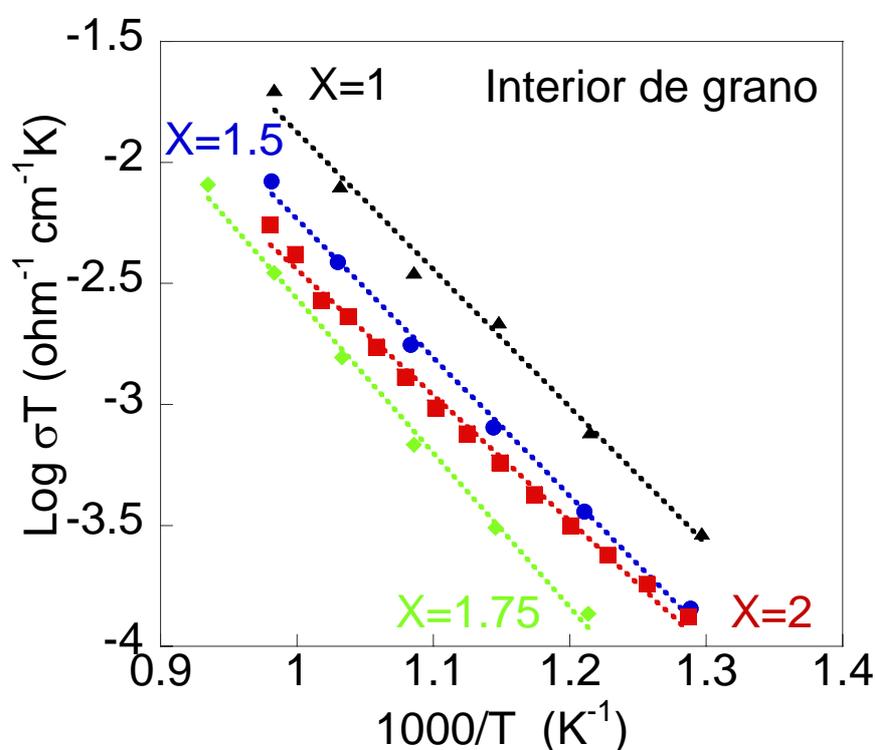


Fig. 4.34. Gráfica de Arrhenius para la conductividad del interior de grano para la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($x=1, 1.5, 1.75$ y 2.0) en aire en función del inverso de la temperatura.

De nuevo tal y como se deduce de la Fig. 4.34, la conductividad total es dominada por el interior del grano tanto a altas temperaturas como a bajas temperaturas. En general se observa una disminución de la conductividad total al aumentar el contenido de Ta, sin embargo a baja temperatura la muestra con $x= 1.75$ presenta menor conducción que el material con $x=2$. Es destacable que a alta temperatura cuando la conductividad aumenta esta anomalía desaparece.

En la Tabla 4.11 se recogen algunos valores de los parámetros de conductividad (^{1073 K}σ), capacidad (C) y energía de activación (Ea) de cada uno de los materiales comentados, obtenidos después del ajuste con circuitos equivalentes para las contribuciones del interior (“*bulk*”, B) y frontera de grano (“*grain Boundary*”, GB) a 1073 K para todas las composiciones del sistema completo NiNb_{2-x}Ta_xO₆ (0 ≤ x ≤ 2).

Tabla 4.11. Parámetros para las contribuciones de Interior y frontera de grano para la serie NiNb_{2-x}Ta_xO₆ (0 ≤ x ≤ 2) a 1073 K.						
Composición Nominal	^{1073 K} σ _B	C _B	^B Ea	^{1073 K} σ _{GB}	C _{GB}	^{GB} Ea
Columbitas NiNb_{2-x}Ta_xO₆ (0 ≤ x ≤ 0.25)						
NiNb ₂ O ₆	2.5·10 ⁻⁵	1.2·10 ⁻¹²	1.3	2.8·10 ⁻⁴	2.3·10 ⁻⁸	1.6
NiNb _{1.75} Ta _{0.25} O ₆	1.2·10 ⁻⁵	2.6·10 ⁻¹²	1.6	2.6·10 ⁻⁵	1.6·10 ⁻⁹	1.5
Tri-rutilos NiNb_{2-x}Ta_xO₆ (1 ≤ x ≤ 2)						
NiNb ₁ Ta ₁ O ₆	2.0·10 ⁻⁵	1.9·10 ⁻¹²	1.1	6.8·10 ⁻⁵	3.3·10 ⁻⁹	1.4
NiNb _{0.5} Ta _{1.5} O ₆	6.2·10 ⁻⁶	2.8·10 ⁻¹²	1.1	1.9·10 ⁻⁶	6.7·10 ⁻⁹	0.9
NiNb _{0.25} Ta _{1.75} O ₆	3.4·10 ⁻⁶	2.1·10 ⁻¹²	1.1	7.5·10 ⁻⁶	1.4·10 ⁻⁹	1.3
NiTa ₂ O ₆	3.9·10 ⁻⁶	3.4·10 ⁻¹²	1.2	7.4·10 ⁻⁷	8.9·10 ⁻⁶	0.9
Las unidades son: σ (ohm⁻¹·cm⁻¹), C (F·cm⁻¹) y Ea (eV).						

La variación de la conductividad del interior de grano a una temperatura constante de 1073 K en función del contenido de tántalo para la serie NiNb_{2-x}Ta_xO₆ (0 ≤ x ≤ 2) se presenta en la Fig. 4.35. La tendencia general observada es que a mayor contenido de tántalo, menor es la conductividad encontrada, siendo en cualquier caso las conductividades bastante bajas.

Para explicar esta variación se analizó primero el posible origen de la conductividad eléctrica en NiNb_2O_6 . Además de otros defectos intrínsecos, el comportamiento semiconductor de la columbita NiNb_2O_6 puede deberse a la reducción leve de Nb^{5+} a alta temperatura. Esto también puede explicar la alta energía de activación observada que de alguna forma no solo debe corresponderse a la movilidad sino también a la formación del defecto. Se espera que el proceso de reducción sea más difícil si el catión que tiene que reducirse es el tántalo, explicando la dependencia de conductividad con el contenido en tántalo (Fig. 4.35).

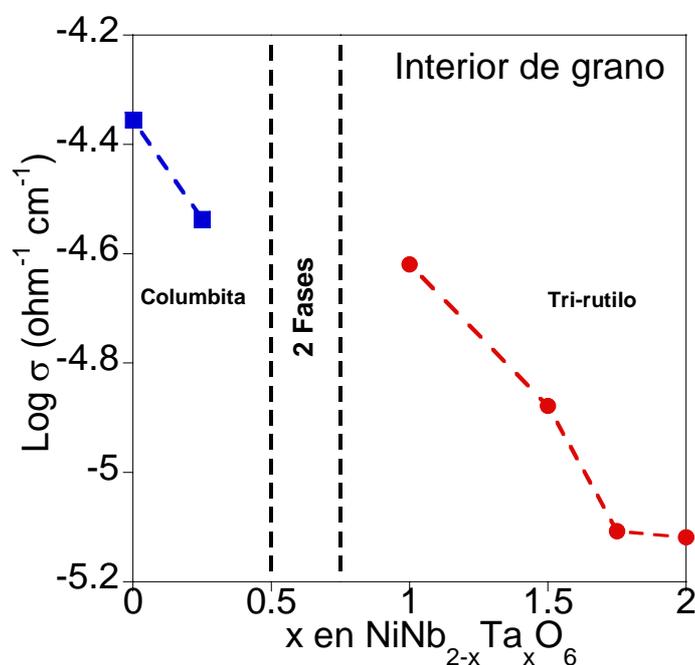


Fig. 4.35. Conductividad del interior de grano para la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) en función del contenido en tántalo a 1073 K. Aquí la anomalía que se ve en la Fig. 4.34 no se refleja porque está por encima del crossover a alta temperatura.

Se intentó mejorar la conductividad electrónica de los materiales $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) por reducción de éstos bajo 5% H_2/Ar a 1373 K. Sin embargo, como ya se ha descrito en la Sección 4.2, todos ellos se descomponen incluso para condiciones más suaves de reducción formando níquel metálico y otras fases cristalinas. Por tanto, no se presentarán resultados de las propiedades eléctricas del sistema reducido.

En cualquier caso se ha contemplado otra posibilidad para mejorar la conductividad. Ésta ha consistido en el dopado aliovalente en la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) con Ti^{4+} , donde la compensación de carga se puede producir mediante dos mecanismos posibles: la oxidación de parte del Ni^{2+} a Ni^{3+} y la creación de vacantes aniónicas.

Destacar que para el caso $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x \leq 0.2$), ambos procesos tienen lugar produciendo dos tipos de portadores de carga que contribuyen a un aumento de la conductividad de varios órdenes de magnitud [5]. Por lo tanto, se ha intentado la sustitución de Ta^{5+} o de Nb^{5+} por Ti^{4+} en algunos miembros de los dos tipos estructurales que se encuentran en la serie $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$).

En el caso de los óxidos tipo columbita ($x=0$ y 0.25) la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} no ha sido posible en las condiciones de trabajo de síntesis (hasta 1673 K). Una comparación al caso $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x_{\text{max}}=0.2$) aclara la inmiscibilidad del TiO_2 y NiNb_2O_6 . Cuando el Nb^{5+} es sustituido por Ti^{4+} en ANb_2O_6 ($\text{A}^{2+} = \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) ambos mecanismos de compensación de carga podrían tener lugar: la oxidación de A^{2+} a A^{3+} y la creación de vacantes de oxígeno. Sin embargo, no es probable que ocurra la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} tan fácil como la oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} . Así, la formación de vacantes de oxígeno podría ser el único modo de equilibrar la pérdida de carga positiva. El ejemplo de MnNb_2O_6 da otra vez una idea de la baja tendencia de las columbitas de niobio para perder oxígeno. El valor máximo de δ en $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$ resulta ser aproximadamente 0.02 cuando se preparó a 1423 K bajo Ar/H_2 (95:5) [24]. Por lo tanto, si inducir vacantes de oxígeno en NiNb_2O_6 es también difícil, ninguno de los dos posibles mecanismos de compensación de carga es probable que se de en una extensión apreciable por lo que la sustitución de Nb^{5+} por Ti^{4+} no ocurre.

4.7.1.3. Comportamiento de la serie $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y \leq 0.30$)

En los materiales tipo tri-rutilos se eligió el de composición con un contenido en tántalo alto, $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_6$, para estudiar el efecto de la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} . La sustitución según la composición nominal $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ocurrió hasta un $y_{\text{max}}=0.3$ y, como veremos, conlleva a un aumento importante en la conductividad. Conviene destacar que este resultado parece indicar que la estructura rutilo parece ser más apropiada para aceptar una cantidad de vacantes de oxígeno aceptable, como ya se encontró para CrNbO_4 [32]. No obstante, las medidas termogravimétricas y de susceptibilidad magnética pusieron de manifiesto la presencia de una pequeña cantidad de Ni^{3+} , por lo que el cambio de conductividad total en los tri-rutilos sustituidos con Ti^{4+} puede ser debido tanto a la presencia de un número apreciable de vacantes de oxígeno como a pequeñas cantidades de Ni^{3+} si bien el efecto beneficioso de Ti en la sinterización, puede incluso contribuir en una mayor medida.

A modo de ejemplo, en la Fig. 4.36 se representa la variación de la parte real de la impedancia, Z' , frente a la frecuencia para varios valores de temperatura entre 1053 y 684 K para la composición $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$. Como se observa, la resistencia disminuye conforme aumenta la temperatura, denotando un comportamiento típicamente semiconductor.

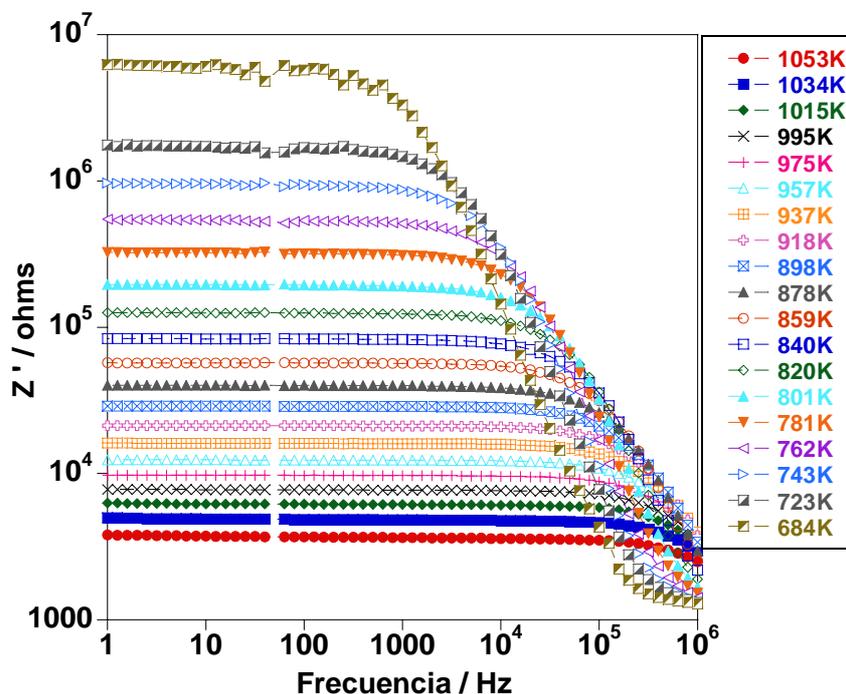


Fig. 4.36. Representación de la parte real de la impedancia frente a la frecuencia a distintas temperaturas para el material sustituido con Ti, $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ con $y=0.3$.

Aunque la sustitución con Ti^{4+} produce un efecto beneficioso en la sinterización, las medidas eléctricas realizadas no permiten un análisis separado de la conductividad del interior del grano y la frontera de grano. De hecho la resistencia de la frontera de grano es muy pequeña, siendo prácticamente despreciable frente a la del interior del grano. En este sentido el comportamiento que presentaremos puede asignarse al de éste último tipo de contribución.

En la Fig. 4.37 se representan, a modo de ejemplo, los diagramas de Nyquist de los tri-rutilos $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0.15$ y 0.30) medidos en aire a temperaturas de ensayo de 773 y 873 K. En los espectros obtenidos tanto a altas como a bajas temperaturas se distingue un semicírculo cuyas capacidades se encuentran en torno a $10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que lo hace fácilmente asignable a una contribución de interior de grano [31].

La ausencia de respuesta del borde de grano se debe interpretar como una gran diferencia de resistencia entre las dos contribuciones lo que es de esperar en materiales bien sinterizados y con altas resistencia de interior de grano, como es este caso, tal como se vio en la Sección 4.3.1 donde se mostraron algunas micrografías de barrido.

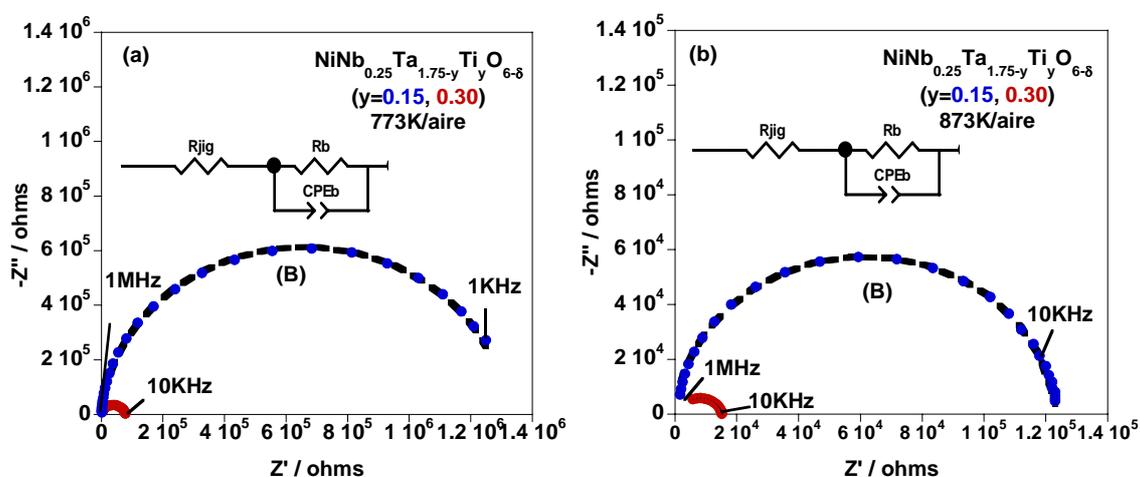


Fig. 4.37. Espectros de impedancia representativos para la serie $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0.15$ (●) y 0.30 (●)) sinterizadas a 1573 K, a temperatura de ensayo de 773 K(a) y a 873 K (b). En el inset se muestran los circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo.

En la Fig. 4.38 se muestra el comportamiento de Arrhenius de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ con ($y=0, 0.15$ y 0.30) y $\delta \sim y/2$; se observa que la conductividad total aumenta a medida que aumenta la sustitución en titanio, aunque presenta en general valores todavía bajos para pensar en su posible aplicación. Por ejemplo, comparando la conductividad total a 1073 K entre dos diferentes composiciones $y=0$ ($^{1073\text{K}}\sigma_t=10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) con $y=0.30$ ($^{1073\text{K}}\sigma_t=10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) se observa un aumento de la conductividad total en un orden de magnitud. Este comportamiento puede estar asociado al aumento de las vacantes oxígeno y la presencia de Ni^{3+} originadas ambas por la sustitución aliovalente.

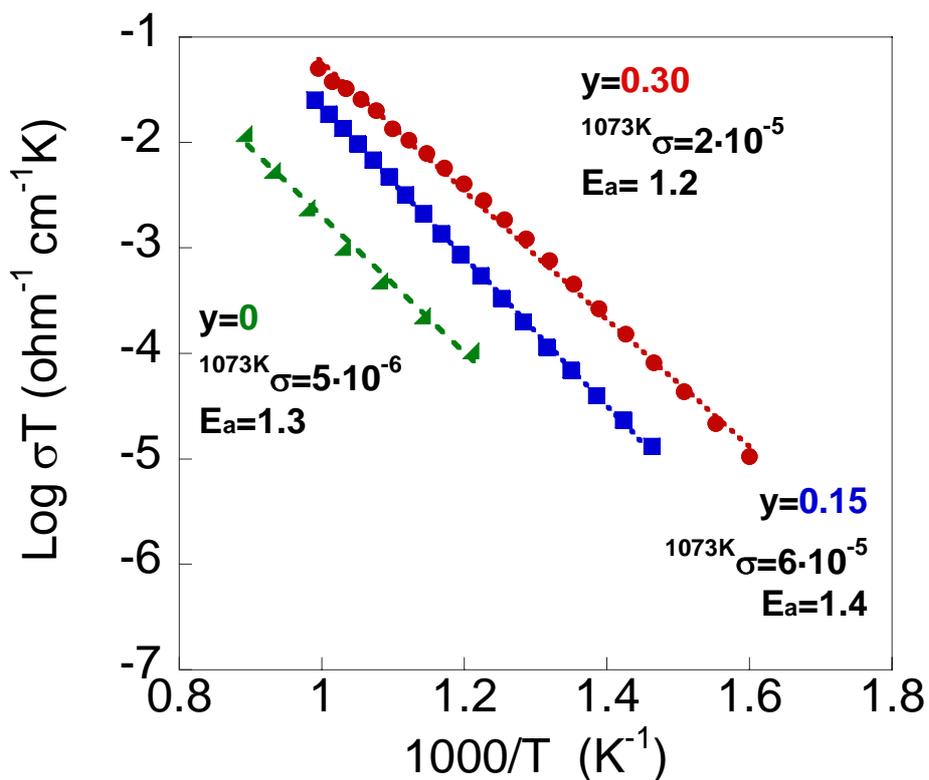


Fig. 4.38. Representación de Arrhenius de la conductividad total (B+GB) para la serie $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0$ (\blacktriangleleft), 0.15 (\blacksquare) y 0.30 (\bullet)) y $\delta \sim y/2$. En el inset se muestra la conductividad de cada material (σ , $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$), así como los valores de energía de activación (E_a , eV) a 1073K .

La conductividad del material $\text{NiNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_6$ ($y= 0, 0.15$ y 0.30 ; $\delta \sim y/2$) puede tener varios orígenes. Una contribución de tipo iónico debida a la movilidad de vacantes aniónicas a alta temperatura (para determinar la existencia de dicha conductividad se realizaron medidas de *Ión-Blocking*, veáse Sección 4.6.2.1). Por otra parte, la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} , el hecho de que el Ni^{2+} ($3d^8$) sea un metal de transición con la capa electrónica incompleta permite una conducción electrónica debida a mecanismos de “hopping” de los electrones externos. Este fenómeno ha sido objeto de estudio en numerosas ocasiones, como por ejemplo por Lee et al. [23], que demostraron que la conductividad DC de ZnNb_2O_6 era un orden de magnitud menor que la del CoNb_2O_6 debido a la capa completa del Zn^{2+} ($3d^{10}$) frente a la incompleta del Co^{2+} ($3d^7$).

Sin embargo, en nuestro sistema $\text{NiNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_6$ ($y= 0, 0.15$ y 0.30 ; $\delta \sim y/2$) en vista de los resultados de las medidas termogravimétricas presentadas en la Sección 4.3.2 parece probable que la dificultad de oxidarse el Ni^{2+} a Ni^{3+} para crear una gran cantidad de huecos sea el origen del pequeño incremento de la conductividad pues la contribución electrónica sería escasa. Por otro lado, de existir una contribución iónica esta también sería limitada. Por lo tanto, el cambio de conductividad observado en los tri-rutilos sustituidos-Ti puede ser debido tanto a la presencia de vacantes de oxígeno como a pequeñas cantidades de Ni^{3+} (del orden de 0.3%).

Finalmente hay que destacar el efecto beneficioso del titanio en la sinterización que debe contribuir a disminuir la resistencia de los procesos de transporte en la frontera de grano.

4.7.2. Conductividad electrónica

Con objeto de determinar si existe alguna contribución iónica a la conductividad total se llevaron a cabo experimentos de *Ion-Blocking*. Téngase en cuenta que aunque los experimentos que se muestran en el Capítulo 5 para el sistema $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) (conductividad total frente a presión parcial de oxígeno) serían más adecuados, la metodología de los mismos no permite el estudio de unas muestras que presentan una alta inestabilidad en condiciones reductoras.

Así pues, aun siendo conscientes de que los métodos de polarización no son los más adecuados se ha intentado obtener una primera estimación sobre la contribución de las vacantes aniónicas, creadas mediante la sustitución parcial de Ta^{5+} por Ti^{4+} , a las propiedades eléctricas de la serie de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$). Por tanto, se ha determinado la conductividad electrónica mediante el bloqueo de la posible conductividad iónica a través de la ya mencionada técnica de *Ion-Blocking* descrita en la Sección 3.4.4, y cuya representación esquemática de la celda electroquímica de medidas se mostró en la Fig. 3.20.

A continuación se ha querido profundizar algo más en esta vía y así se ha analizará el efecto producido en las pastillas una vez determinada su conductividad electrónica (*Ion-Blocking*) mediante XRD y SEM.

4.7.2.1. Medidas de *Ion-Blocking* de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.30$)

El método de medidas precisa de la utilización de muestras altamente densificadas (~95% con respecto a la densidad cristalográfica), para impedir que se produzcan entradas de aire en la cámara interior por difusión. Estas muestras fueron preparadas mediante el método cerámico tal como se describe en la Sección 4.1.1.

Cada experimento se realizó incrementando la polarización catódica en el interior de la cámara que se forma entre el material a analizar sellado sobre la pastilla de alúmina, disminuyendo así la presión parcial de oxígeno ($p\text{O}_2$) en la misma en caso de tratarse de un conductor iónico de oxígeno, desde 20 mV hasta 100 mV con intervalos de 20 mV y de ahí en adelante con intervalos 100 mV hasta aproximadamente 3 V en función de las características propias de cada pastilla debido a un problema cinético (es posible que las muestras no estén del todo estabilizadas y reducción del material a bajos valores de $p\text{O}_2$ con el paso del tiempo) y en el rango de temperatura de 1173 a 1023 K.

En las Fig. 4.39, 4.40 y 4.41 se muestran las curvas de equilibrio I-V (a) y la conductividad electrónica en función de la presión parcial de oxígeno obtenida por diferenciación de la curva I-V a partir de las medidas de *Ion-Blocking* (b) para tres pastillas de composición $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_{5.999(1)}$ ($y=0$), $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.926(1)}$ ($y=0.15$) y $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.852(1)}$ ($y=0.30$) a diferentes temperaturas (entre 1173 y 1023 K).

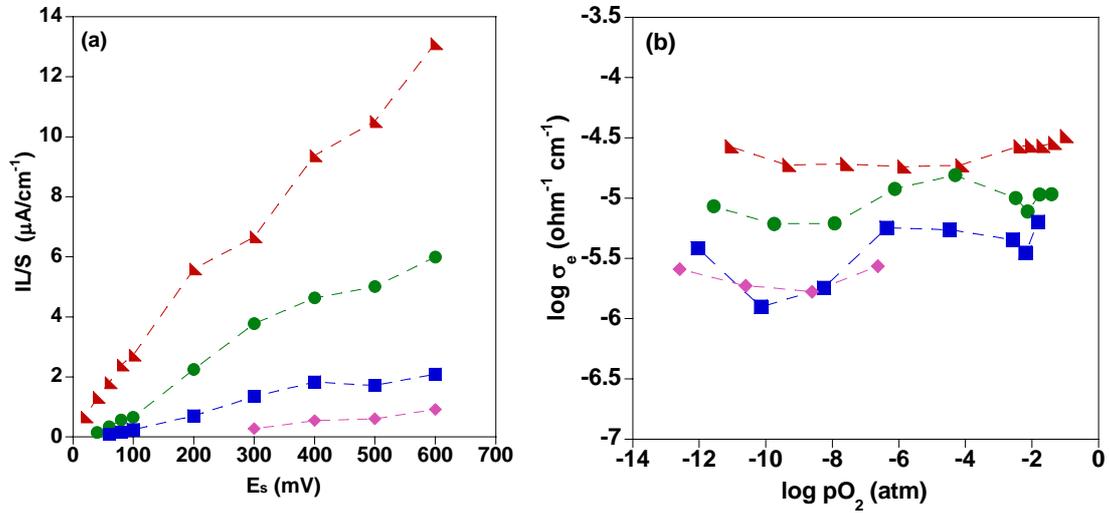


Fig. 4.39. Dependencia de la corriente electrónica a través de la muestra con polarización (a) y σ_e con $p\text{O}_2$ obtenido por diferenciación de la curva I-V (b) para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_{5.999(1)}$ a 1159 K (\blacktriangledown), 1111 K (\bullet), 1064 K (\blacksquare), 1016 K (\blacklozenge).

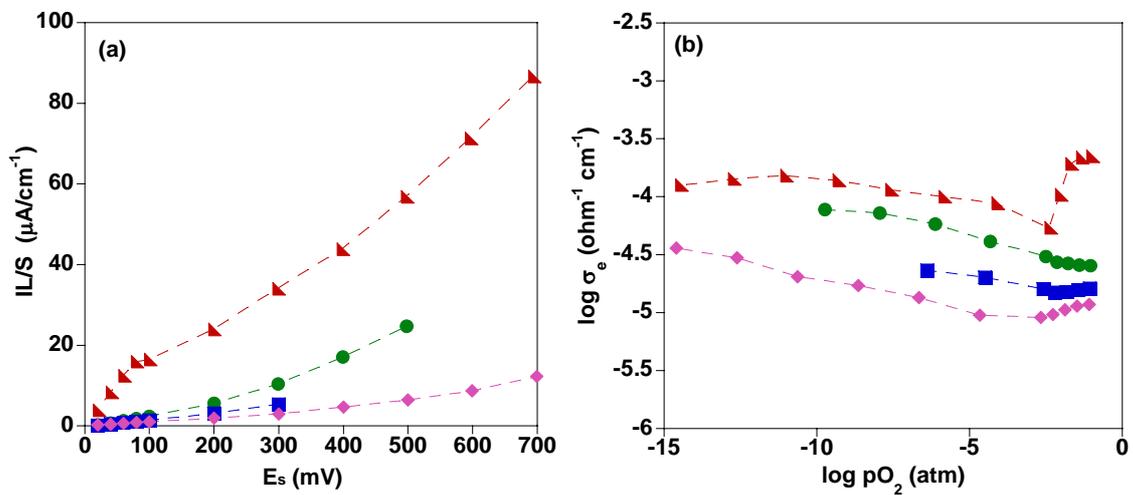


Fig. 4.40. Dependencia de la corriente electrónica a través de la muestra con polarización (a) y σ_e con $p\text{O}_2$ obtenido por diferenciación de la curva I-V (b) para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.926(1)}$ a 1156 K (\blacktriangledown), 1108 K (\bullet), 1059 K (\blacksquare), 1012 K (\blacklozenge).

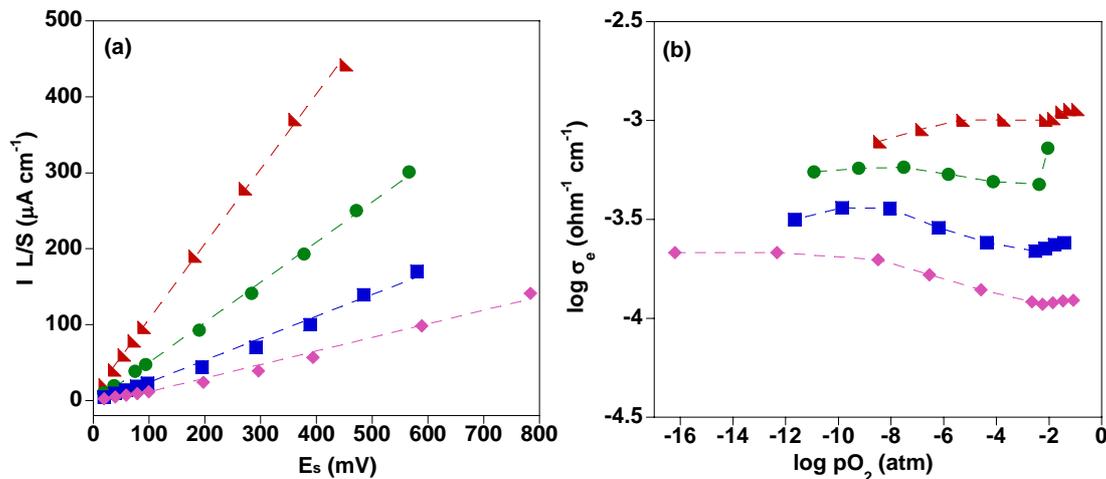


Fig. 4.41. Dependencia de la corriente electrónica a través de la muestra con polarización (a) y σ_e con p_{O_2} obtenido por diferenciación de la curva I - V (b) para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.852(1)}$ a 1160 K (▼), 1113 K (●), 1066 K (■), 1018 K (◆).

En general, se puede observar que la conductividad electrónica *tipo-n* (a bajos valores de p_{O_2}) en estos materiales no varía con la presión parcial de oxígeno dado el bajo valor que toma el exponente n . Asimismo, tampoco se puede interpretar una contribución *tipo-p* significativa a medida que aumenta el valor de p_{O_2} debido al bajo valor del exponente n . La conclusión a la que llevan estos experimentos, es que el material no es conductor iónico y que por lo tanto, no se está realmente generando un cambio en la presión parcial de oxígeno puesto que el oxígeno no está siendo transportado desde la cámara interior a la cámara externa. Por tanto, estos materiales presentan un comportamiento de un conductor electrónico puro, en el que las vacantes aniónicas no se mueven, no contribuyen a la conductividad.

Tan solo para confirmar la conclusión alcanzada se ha realizado un experimento con valores de polarización más elevados para estudiar su comportamiento a bajos valores de p_{O_2} en el caso del tri-rutilo $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.926(1)}$ ($y = 0.15$). Puede observarse que, análogamente al resultado mostrado en la Fig. 4.42 para valores más altos de p_{O_2} la conductividad electrónica en estos materiales sigue sin mostrar una variación significativa con el valor de p_{O_2} , como se deduce de los pequeños valores de las pendientes (del orden de $n \approx 0.01$) obtenidas en los rangos de p_{O_2} indicados.

Hay que hacer notar que para estos bajos valores de $p\text{O}_2$ sería previsible la reducción del material y la aparición de níquel metálico lo que cambiaría de forma notable la magnitud de la corriente medida.

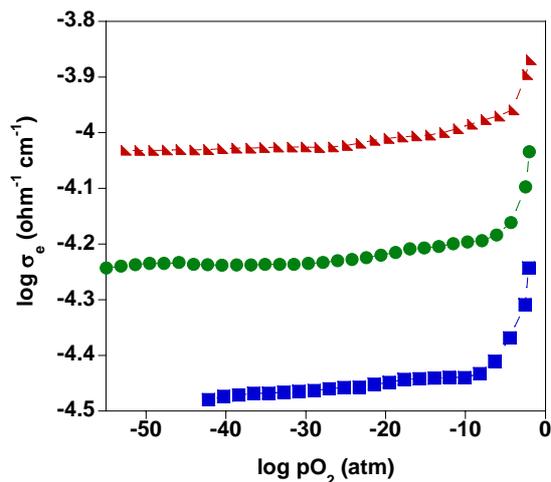


Fig. 4.42. Dependencia de la conductividad electrónica con $p\text{O}_2$ obtenido por diferenciación de la curva I-V para $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ a 1160 K (▼), 1113 K (●) y 1069 K (■).

En la Fig. 4.43 se representan los difractogramas de difracción de rayos-X de las pastillas $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0$ (a), 0.15 (b), 0.30 (c)), una vez sometidas a las condiciones experimentales operativas durante los experimentos de *Ión Blocking* (determinada su conductividad electrónica), observándose que en todas las muestras sigue existiendo como fase mayoritaria la estructura tipo tri-rutilo aunque en todos los casos aparece una pequeña cantidad de Ta_2O_5 que es significativamente más grande en la muestra con el contenido más alto de titanio, aquella en la que se encuentra un mayor número de vacantes. Este mayor grado de descomposición podría indicar que a medida que aumenta la cantidad de vacantes también aumenta la conductividad de oxígeno, si bien, dada la respuesta obtenida en las medidas de polarización en todos los casos este aumento no llega a ser lo suficiente para que las medidas eléctricas lo reflejen. No obstante, “la huella química” dejada por el experimento parece clara.

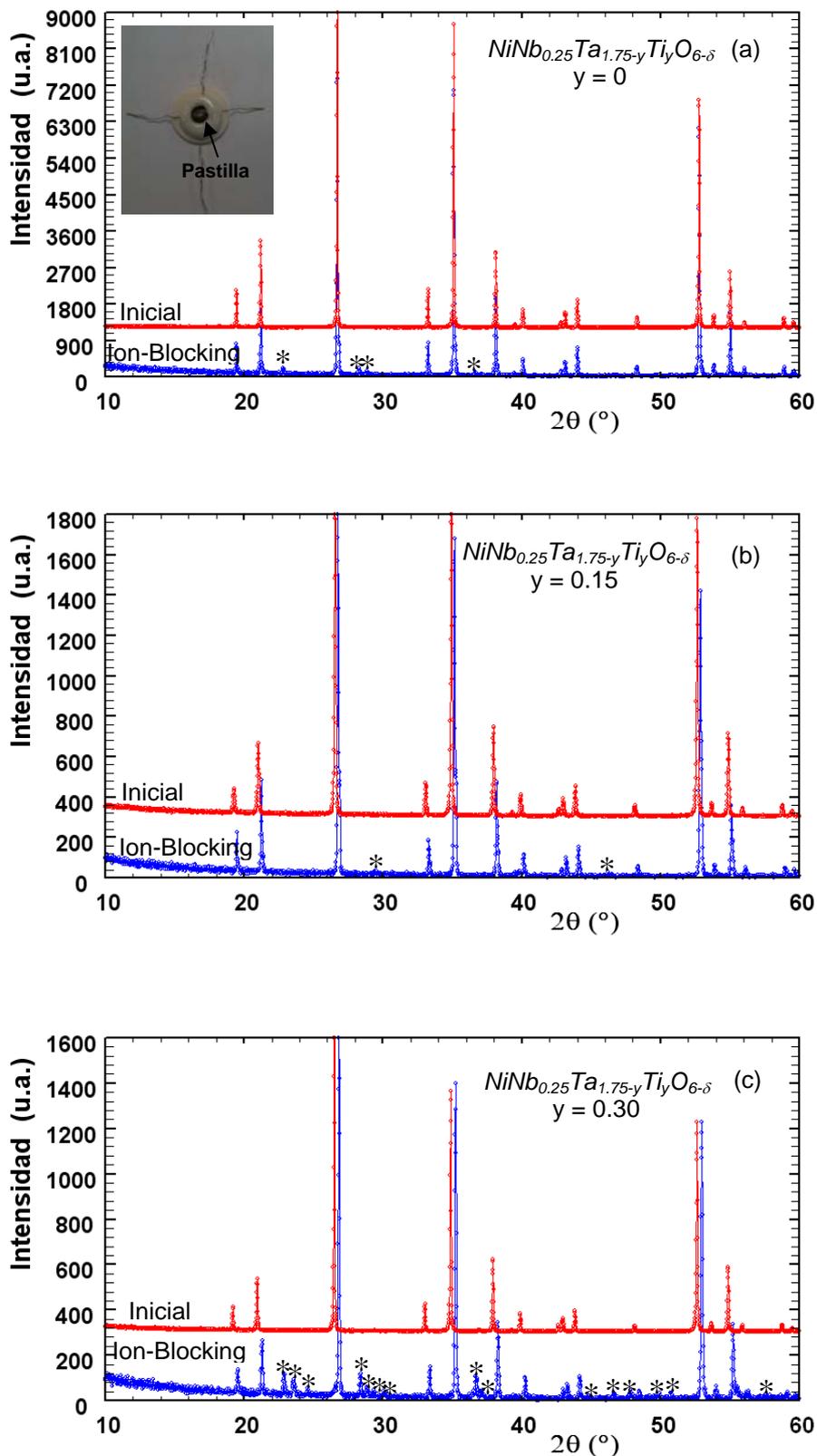


Fig. 4.43. Difractogramas de rayos-X de las pastillas $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0$ (a), 0.15(b), 0.30(c)) al final de la medida de Ion-Blocking (\bullet) y del material inicial (\bullet). Con asteriscos se indican los picos de Ta_2O_5 .

Por otro lado, se ha querido profundizar algo más en esta vía y así se ha estudiado mediante SEM la sección transversal de las pastillas tras haberse llevado a cabo la medida de *Ion-Blocking* con el objetivo de conocer los efectos de las condiciones experimentales y la posible degradación del material en la celda de *Ion-Blocking*, así como las segregaciones de fases secundarias o la reacción con los electrodos de Pt en condiciones reductoras. A modo de ejemplo, se han tomado los resultados obtenidos en la pastilla de composición $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.852(1)}$.

En la Fig. 4.44 se muestran las imágenes de SEM de la sección transversal de $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.852(1)}$ tomadas a diferentes aumentos con 20 kV de voltaje. La imagen composicional (a) corresponde a la zona general de la pastilla, (b) a la cámara interior de la pastilla a 300 A y (c) a 5000 A.

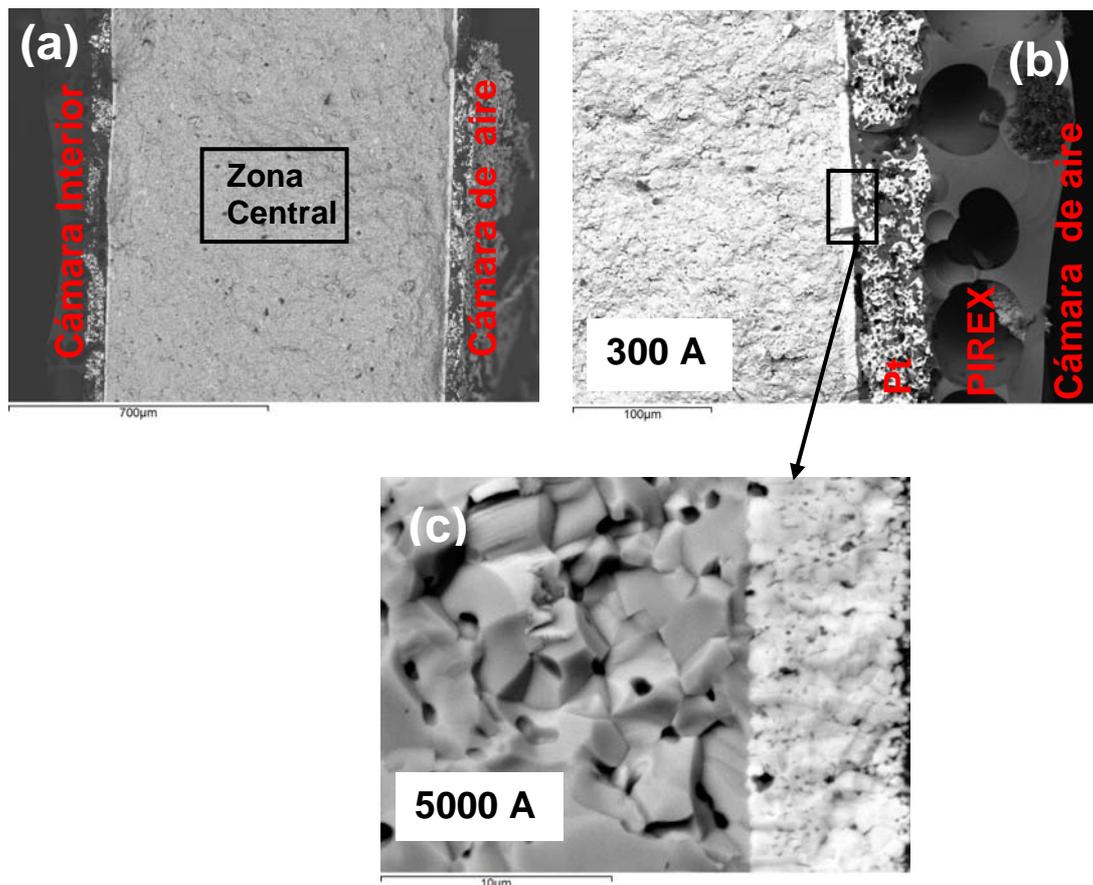


Fig. 4.44. Imágenes de SEM de la sección transversal de una pastilla con composición nominal $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.852(1)}$, tras haberse llevado a cabo la medida de *Ion-Blocking*, mostrando una zona general de la pastilla (a), cámara interior de la pastilla a 300 A (b) y a 5000 A (c).

Es importante destacar que después de los experimentos de *Ion-Blocking* la composición encontrada en el interior de la pastilla refleja unos valores con una variación en los porcentajes de Nb, Ta y Ti que están dentro del error experimental. En la Fig. 4.45 se muestran las imágenes características de la microestructura de una pastilla de composición $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.852(1)}$ sobre la que se ha trazado una línea en la que se llevará a cabo el análisis composicional, una vez determinada su conductividad electrónica, tomadas a diferentes aumentos con 20 kV de voltaje. La imagen composicional (a) corresponde a la cámara interior a 1500 A, (b) cámara de aire de la pastilla a 1500 A y (c) a la zona general de la pastilla a 70 A. Resaltar que en la zona exterior de la cámara interior se detecta la presencia de Ni como consecuencia de la atmosfera reductora generada por la metodología experimental usada en estos experimentos de *Ion-Blocking*. Mientras que el Nb se segrega en contacto con la pintura de Pt tanto en la zona exterior de la cámara interior como en la de aire como consecuencia del efecto de la polarización, $p\text{O}_2$.

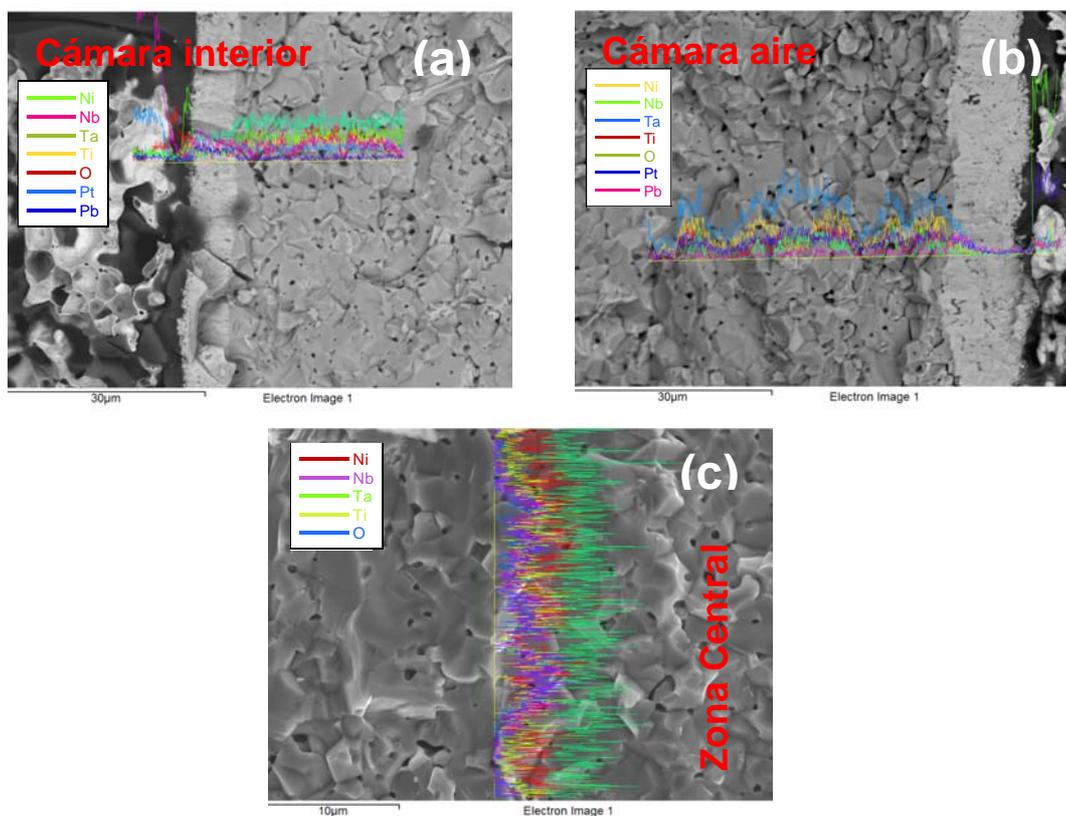


Fig.4.45. Micrografía electrónica de una pastilla con composición nominal $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.852(1)}$ que muestra la línea sobre la que se llevo a cabo el análisis composicional, (a) cámara interior a 1500 A, (b) cámara de aire de la pastilla a 1500 A y (c) zona general de la pastilla a 70 A.

4.8. CONCLUSIONES

A modo de resumen, se recopilan las principales conclusiones extraídas de este capítulo de los resultados obtenidos correspondientes al estudio de $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) y algunos derivados sustituidos-Ti:

- Se ha preparado por vía cerámica materiales en el sistema $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) para su caracterización eléctrica y evaluación como material para electrodo de pilas de combustible. Se han obtenido muestras con estructura tipo columbita para ($x \leq 0.25$) y estructura tipo tri-rutilo para ($1 \leq x \leq 2$).
- En general se alcanzan niveles de sinterización no muy altos. Los grandes poros que se han formado debido al tamaño de partícula inicial no permiten una mayor densificación de las muestras (en torno al 88%), aunque se aumente el tiempo y la temperatura de sinterización. Sin embargo cuando sustituimos Ta^{5+} por Ti^{4+} (en los tri-rutilos preparados al aire $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$) se produce un aumento tanto en la compacidad como en la homogeneidad de la microestructura dando lugar a compactos con densidades relativas del orden del 95%.
- El estudio realizado mediante SAED indican que los grupos P_{can} y $P4_2/\text{mnm}$ generalmente aceptados para describir la estructura columbita y tri-rutilo de los materiales aquí estudiados, no parecen adecuados. Se proponen como posibles simetrías para la estructura columbita alguno de los grupos espaciales: $P_{\text{mc}}2_1$ (nº. 26), $P_{\text{ma}}2$ (nº. 28) o P_{mma} (nº. 51) y para la estructura tri-rutilo las opciones serían: $P4_21_2$ (nº. 90) o $P\bar{4}2_1\text{m}$ (nº. 13).

- Tanto las medidas de susceptibilidad magnética como las termogravimétricas de los tri-rutilos sustituidos-Ti, $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y \leq 0.30$), preparados en condiciones atmosféricas, confirman que el mecanismo de compensación de carga de la sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} es la formación de vacantes aniónicas. Los resultados de los análisis termogravimétricos pusieron de manifiesto la formación de una muy pequeña cantidad de Ni^{3+} , en torno al 0.3%.
- Las propiedades eléctricas del sistema $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) son similares: todas las muestras presentan baja conductividad y elevada energía de activación, con ligeras diferencias asociadas al contenido en tántalo. En ningún caso, parece que el tántalo tenga un efecto beneficioso debido a la alta estabilidad del estado pentavalente.
- La mejora de la conductividad eléctrica creando vacantes de oxígeno (necesarias para la conducción iónica) por reducción con 5% H_2/Ar a alta temperatura no ha sido posible debido a la descomposición de los materiales.
- Como alternativa para originar vacantes de oxígeno en la estructura se ha llevado a cabo la sustitución aliovalente (Ta^{5+} por Ti^{4+}); sólo es posible esta sustitución en los tri-rutilos, lo que permite obtener compuestos sustituidos con Ti, en el rango $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y \leq 0.30$). Esta sustitución provoca un leve aumento de conductividad total en el que tiene un efecto notable la presencia de Ti como sustituyente que beneficia el proceso de sinterización probablemente reduciendo la resistencia de la frontera de grano significativamente.
- La conductividad es de origen mayoritariamente electrónica en todos los compuestos analizados, $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_6$ ($y = 0, 0.15, 0.30$) y ésta aumenta ligeramente a medida que la sustitución parcial de Ta^{5+} por Ti^{4+} aumenta (desde $y=0$ ($^{1073\text{K}}\sigma_{\text{aire}} \approx 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) hasta $y= 0.30$ ($^{1073\text{K}}\sigma_{\text{aire}} \approx 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)). Dado que la cantidad de Ni^{3+} es prácticamente constante no se descarta una pequeña contribución de las vacantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Wichmann, H.K. Muller-Buschbaum, *Anorg Z. Allg Chem.*, 503 (1983) 101-105.
- [2] H. Weitzel, *Zeitschrift Fur Kristallographie.*, 144 (1976) 238-258.
- [3] W.R. Muller-Buschbaum HK, *Anorg Z. Allg Chem*, 536 (1986) 15-23.
- [4] C.A. Dos Santos, J. De Oliveira, *Solid State Communications.*, 82 (1992) 89-91.
- [5] F. García-Alvarado, A. Orera, J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2310-2315.
- [6] M. López-Blanco, U. Amador, F. García-Alvarado, *Journal of Solid State Chemistry.*, 182 (2009) 1944–1949.
- [7] J. Rodríguez-Carvajal, (1990).
- [8] H. Weitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 380 (1971) 119-&.
- [9] M.A. Wise, A.C. Turnock, P. Cerný, *N. Jb. Miner. Mh.*, 8 (1985) 372-378.
- [10] O.V. Nielsen, B. Lebech, F.K. Larsen, L.M. Holmes, A.A. Ballman, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9 (1976) 2401-2411.
- [11] S.A. Gorzhevskaya, L.A. Grekulova, G.A. Sidorenko, *Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R.*, 173 (1966) 104-107.
- [12] A.I. Komkov, *Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R.*, 195 (1970).
- [13] J. Moreau, G. Tramasure, *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 88 (1965) B781-B390.
- [14] C. Roob, G. McCarthy, *JCPDS Grant-in Aid report.*, (1980).
- [15] H. Schröcke, *N.Jb.Mineral. Anh.*, 106 (1966) 1-54.
- [16] A.C. Turnock, *Can. Miner.*, 8 (1996).
- [17] K. Brandt, *Arki Kemi. Mineral. Geol.*, 17a (1943) 1-8.
- [18] A. Grandin, M.M. Borel, C. Michel, N. Nguyen, B. Raveau, *Materials Chemistry and Physics.*, 10 (1984) 443-455.
- [19] S.M. Eicher, J.E. Greedan, K.J. Lushington, *Journal of Solid State Chemistry.*, 62 (1986) 220-230.
- [20] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A.*, 32 (1976) 751-767.
- [21] S.A.G. Housecroft C E., ISBN: 0130-39913-2 (2005) 298.
- [22] J.C. Pérez-Flores, C. Ritter, F. García-Alvarado, U. Amador, *Chemistry of Materials*, submitted.
- [23] H.-J. Lee, K.-S. Hong, S.-J. Kim, I.-T. Kim, *Materials Research Bulletin.*, 32 (1997) 847-855.
- [24] F. García-Alvarado, A. Orera, J. Canales-Vazquez, J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 3827-3834.
- [25] T. Hahn, *The International Union of Crystallography and Kluwer Academic Publishers.*, A: space Group Symmetry. (1996).
- [26] A.M. P.Bordet , A.Santoro and R.S.Roth, *Journal of Solid State Chemistry*, 64 (1986) 30-46.
- [27] H.W. C. Heidy, F. Bourdarotz, R. Calemczukz, T. Vogtxk, and H. Fuess, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8 (1996) 10609–10625.
- [28] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press., (1994).
- [29] H.B.G. Casimir, J. Smit, U. Enz, J.F. Fast, H.P.J. Wijn, E.W. Gorter, A.J.W. Duyvesteyn, J.D. Fast , J.J. Dejong, *Journal De Physique Et Le Radium.*, 20 (1959) 360-373.

- [30] J.M. Hastings, L.M. Corliss, *Reviews of Modern Physics.*, 25 (1953) 114-121.
- [31] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 132-138.
- [32] J.C. Perez-Flores, F. Garcia-Alvarado, *Solid State Sciences.*, 11 (2009) 207-213.

CAPÍTULO 5

5. $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) - $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$)

En este capítulo se aborda la síntesis, la caracterización estructural y el estudio de las propiedades eléctricas de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) y sus derivados obtenidos en condiciones reductoras $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$. Cuando se inició este trabajo, eran conocidos los miembros límites de la serie, las columbitas MnNb_2O_6 [1] y MnTa_2O_6 [2] que habían sido preparados por otros autores. Nosotros hemos investigado la disolución sólida $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) preparando composiciones representativas mediante dos rutas de síntesis: el método cerámico por reacción en estado sólido y el método de Pechini [3]. Se sustituye el Nb^{5+} por Ta^{5+} para estudiar el efecto del Ta^{5+} sobre la estructura y su influencia en la estabilidad del material en condiciones reductoras, información necesaria a la hora de considerar la eventual utilidad de estos compuestos en dispositivos SOFCs. Además de la caracterización estructural y las propiedades eléctricas, se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades magnéticas con objeto de determinar el efecto de un entorno reductor en los estados de oxidación de los metales presentes y su relación con las propiedades eléctricas observadas.

5.1. SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL

5.1.1. Síntesis por método cerámico

La disolución sólida $\text{Mn}^{2+}\text{Nb}^{5+}_{2-x}\text{Ta}^{5+}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) se describe por primera vez en esta Memoria. Todos los compuestos se sintetizaron mediante reacciones de estado sólido según la reacción [1]:



Las cantidades estequiométricas de MnCO_3 (99,99%, Aldrich), previamente secado en estufa, Nb_2O_5 (99,99%, Aldrich) y Ta_2O_5 (99,99%, Aldrich) se mezclaron en un mortero de ágata con acetona hasta obtener un polvo homogéneo. Se compactaron en forma de pastilla y se calentaron al aire a 1073 K a 2 K/min durante 12 h para asegurar la descomposición del carbonato. Luego, la mezcla se homogeneizó en un mortero de ágata y se procedió a su empastillado para el posterior tratamiento durante 36 h a la temperatura de síntesis, fijada a 1423 K, utilizando una velocidad de calentamiento de 2 K/min. Las muestras se dejaron enfriar lentamente dentro del horno desde la temperatura de reacción hasta la temperatura ambiente. La primera observación que puede hacerse tras la síntesis es el cambio de tonalidad de los compuestos de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) desde el ocre pálido con $x=0$ a ocre oscuro con $x=2$ (ver Fig. 5.1).

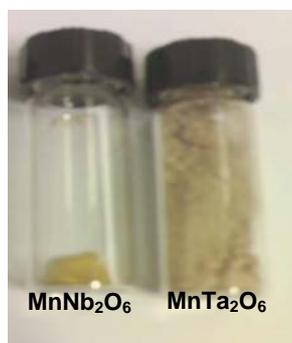


Fig. 5.1. Variación de color con el contenido en tántalo en la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) se muestran los extremos observándose un oscurecimiento del color ocre característico con x .

5.1.1.1. Análisis estructural

Los difractogramas de rayos-X de polvo revelan que las muestras con composiciones nominales $x = 0, 0.25, 0.5, 1, 1.25, 1.5, 1.75$ y 2 son prácticamente monofásicas con estructura tipo columbita y parámetros de celda en concordancia con los encontrados en la literatura para los compuestos límite [1, 4-13]. Sin embargo, se detectó la aparición de una pequeña cantidad de una impureza sin identificar. No obstante, como veremos a continuación el refinamiento estructural permite asegurar que se obtiene una solución sólida en la que las cantidades relativas de niobio y tántalo varían de forma continua.

Los difractogramas han sido ajustados usando el aristotipo columbita como modelo, en el grupo espacial $P_{41}2_1$ ($n^\circ 60$). En las Fig. 5.2-5.6 se presentan los ajustes de los datos experimentales por el método de Rietveld, para tres difractogramas típicos de la serie preparada en aire $\text{Mn}^{2+}\text{Nb}^{5+}_{2-x}\text{Ta}^{5+}_x\text{O}_6$ con ($x = 0.5, 1, 1.5$) así como para los compuestos límite ($x = 0$ y 2). En todos los casos existe un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo estructural utilizado; en las Tablas 5.1-5.5 quedan recogidos los parámetros estructurales finales de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ con ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$ y 2). Las posiciones octaédricas de tipo A están ocupadas por el Mn mientras que las posiciones B se encuentran Nb y Ta distribuidos aleatoriamente.

En cada difractograma se muestra (a) las intensidades observadas (círculos rojos) y calculadas (línea continua en negro); (b) las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial (líneas verticales en verde) y (c) la diferencia entre el difractograma observado y el calculado (línea continua en azul).

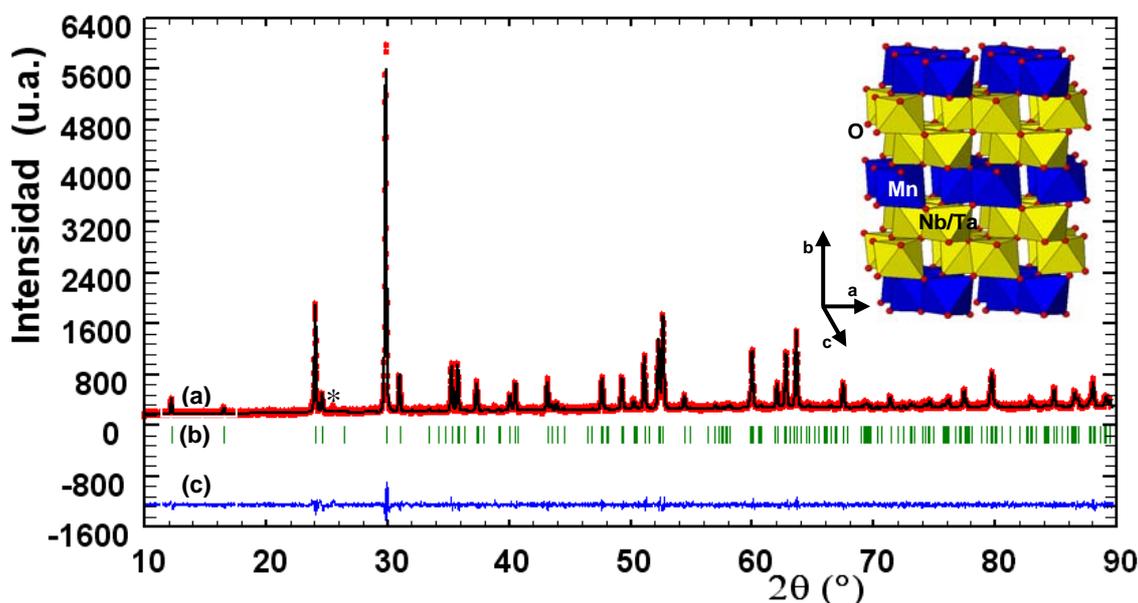


Fig. 5.2. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita MnNb_2O_6 al modelo estructural recogido en la Tabla 5.1. El inset muestra la representación esquemática de la estructura tipo columbita; con asterisco se indica los picos de una segunda fase muy minoritaria sin identificar.

Tabla 5.1. Parámetros estructurales de MnNb_2O_6 .

Átomo	Mn	Nb	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d
x/a	0.178(1)	0.3186(4)	0.387(3)	0.106(3)	0.118(3)
y/b	0	0.1620(1)	0.095(1)	0.080(1)	0.262(1)
z/c	$\frac{1}{4}$	0.7627(6)	0.418(3)	0.929(3)	0.596(3)
Occ.	0.515(3)	0.985(3)	1	1	1

*G.E. Pcan (n°60)

a= 5.7642(1) Å, b= 14.4349(3) Å, c= 5.0831(1) Å, V= 422.94(1) Å³

R_p: 5.44%, R_{wp}: 6.87%, R_{exp}: 5.75%, R_{Bragg}: 4.35%, χ^2 : 1.43

Composición: $\text{Mn}_{1.03(4)}\text{Nb}_{1.97(8)}\text{O}_6$

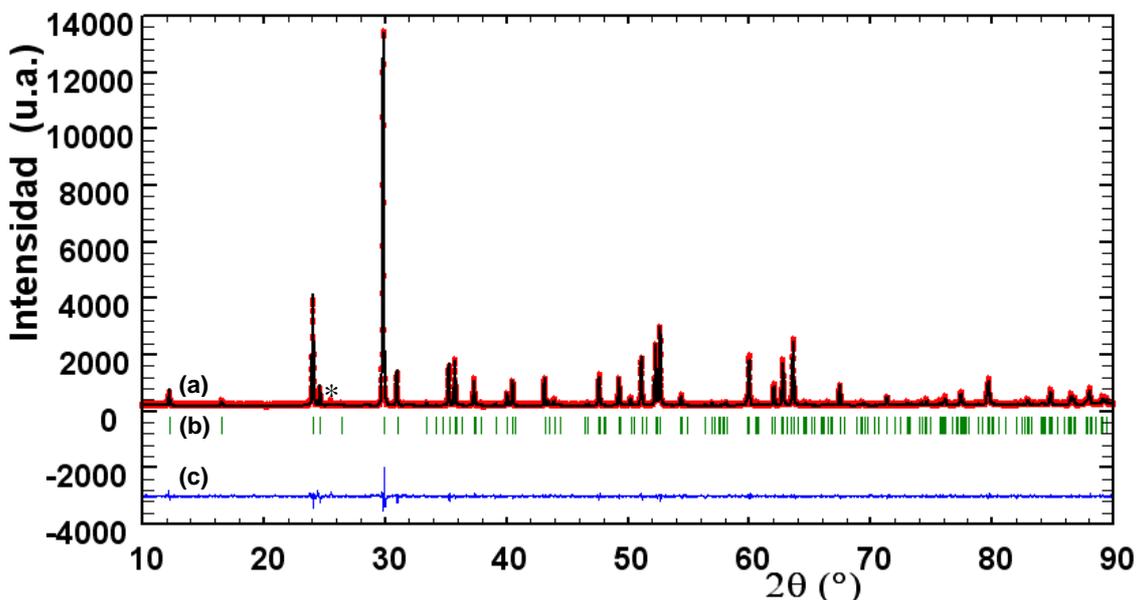


Fig. 5.3. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $MnNb_{1.5}Ta_{0.5}O_6$ al modelo estructural recogido en la Tabla 5.2. El asterisco indica un pico de una impureza sin identificar que aparece en una cantidad muy minoritaria.

Tabla 5.2. Parámetros estructurales de $MnNb_{1.5}Ta_{0.5}O_6$.						
Átomo	Mn	Nb	Ta	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.1747(8)	0.3174(2)	0.3174(2)	0.393(2)	0.113(2)	0.116(2)
y/b	0	0.1621(1)	0.1621(1)	0.088(1)	0.075(7)	0.253(1)
z/c	1/4	0.7625(4)	0.7625(4)	0.440(2)	0.912(2)	0.588(2)
Occ.	0.5	0.781(5)	0.219(5)	1	1	1
*G.E. Pcan (n°60)						
a= 5.7660(1) Å, b= 14.4382(2) Å, c= 5.0844(1) Å, V= 423.278(9) Å ³						
Rp: 6.25%, Rwp: 8.20%, Rexp: 5.78%, R _{Bragg} : 4.82%, χ^2 : 2.01						
Composición: $MnNb_{1.56(7)}Ta_{0.44(5)}O_6$						

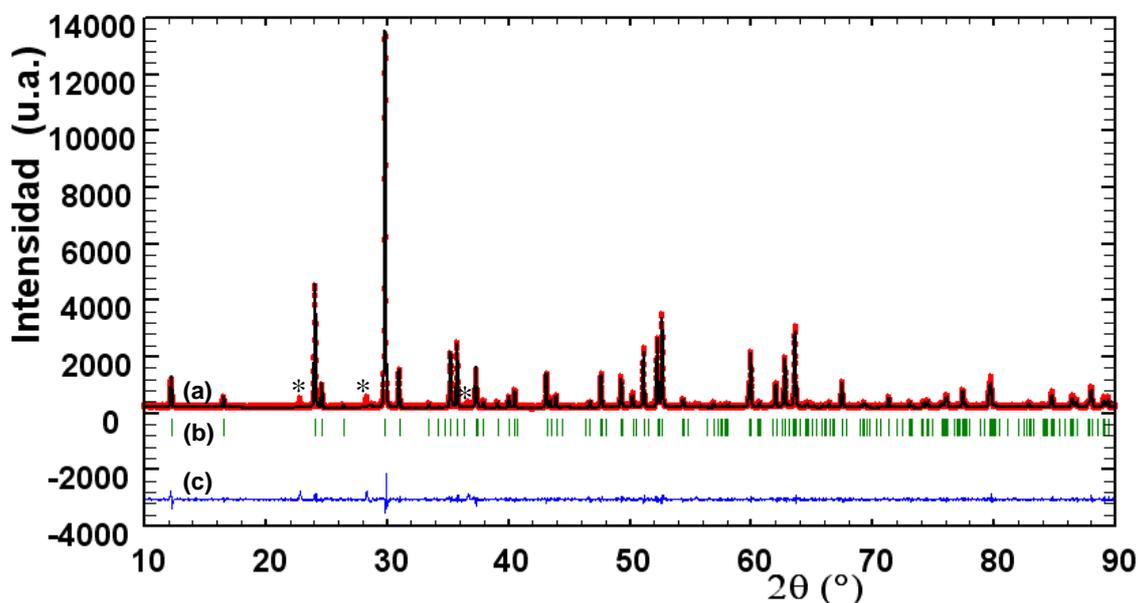


Fig. 5.4. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_6$ al modelo estructural recogido en la Tabla 5.3. Se indican con asteriscos los picos de una segunda fase muy minoritaria sin identificar.

Tabla 5.3. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_6$.						
Átomo	Mn	Nb	Ta	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.1781(9)	0.3225(2)	0.3225(2)	0.394(2)	0.110(2)	0.130(2)
y/b	0	0.1616(1)	0.1616(1)	0.095(1)	0.078(1)	0.250(1)
z/c	1/4	0.7644(3)	0.7644(3)	0.434(2)	0.912(2)	0.588(2)
Occ.	0.5	0.540(5)	0.460(5)	1	1	1
*G.E. Pcan (nº60)						
a= 5.76452(7) Å, b= 14.4392(2) Å, c= 5.08835(7) Å, V= 423.53(1) Å ³						
R _p : 6.44%, R _{wp} : 8.92%, R _{exp} : 5.60%, R _{Bragg} : 3.43%, χ^2 : 2.54						
Composición: $\text{MnNb}_{1.08(9)}\text{Ta}_{0.92(3)}\text{O}_6$						

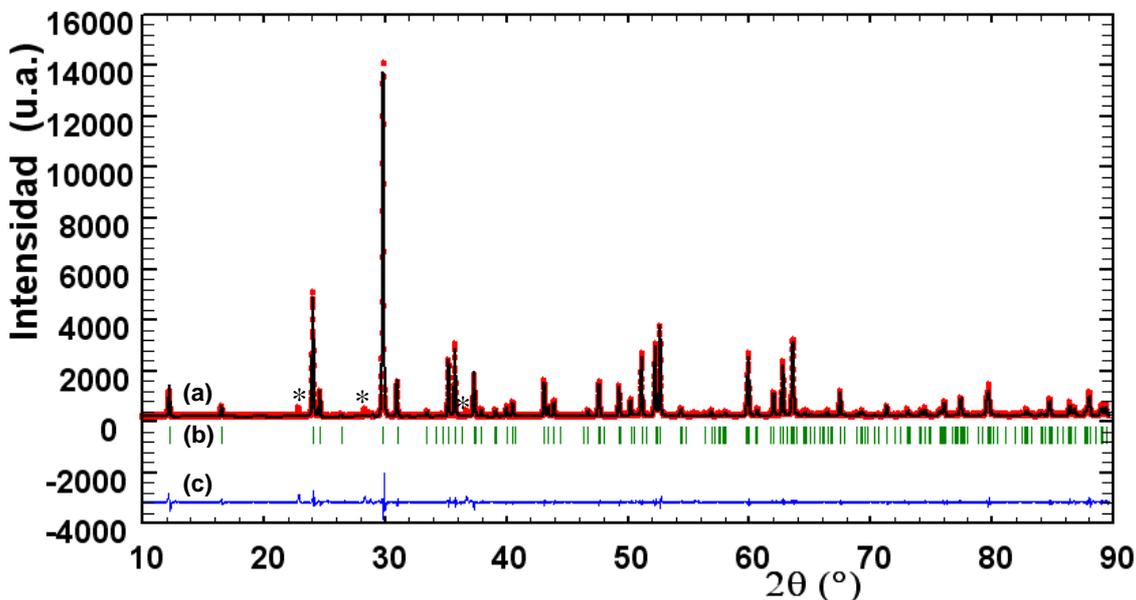


Fig. 5.5. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $MnNb_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ al modelo estructural recogido en la Tabla 5.4. Se indican con asteriscos los picos de una impureza muy minoritaria sin identificar.

Tabla 5.4. Parámetros estructurales de $MnNb_{0.5}Ta_{1.5}O_6$.						
Átomo	Mn	Nb	Ta	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.175(3)	0.3226(2)	0.3226(2)	0.386(2)	0.104(2)	0.131(2)
y/b	0	0.1615(1)	0.1615(1)	0.090(1)	0.074(1)	0.257(1)
z/c	1/4	0.7642(3)	0.7642(3)	0.429(2)	0.928(2)	0.594(2)
Occ.	0.5	0.263(5)	0.737(5)	1	1	1

*G.E. Pcan (nº60)
 $a = 5.76478(7) \text{ \AA}$, $b = 14.4406(2) \text{ \AA}$, $c = 5.09041(7) \text{ \AA}$, $V = 423.76(1) \text{ \AA}^3$
 $R_p: 6.99\%$, $R_{wp}: 9.58\%$, $R_{exp}: 5.44\%$, $R_{Bragg}: 3.93\%$, $\chi^2: 3.11$
Composición: $MnNb_{0.53(4)}Ta_{1.47(8)}O_6$

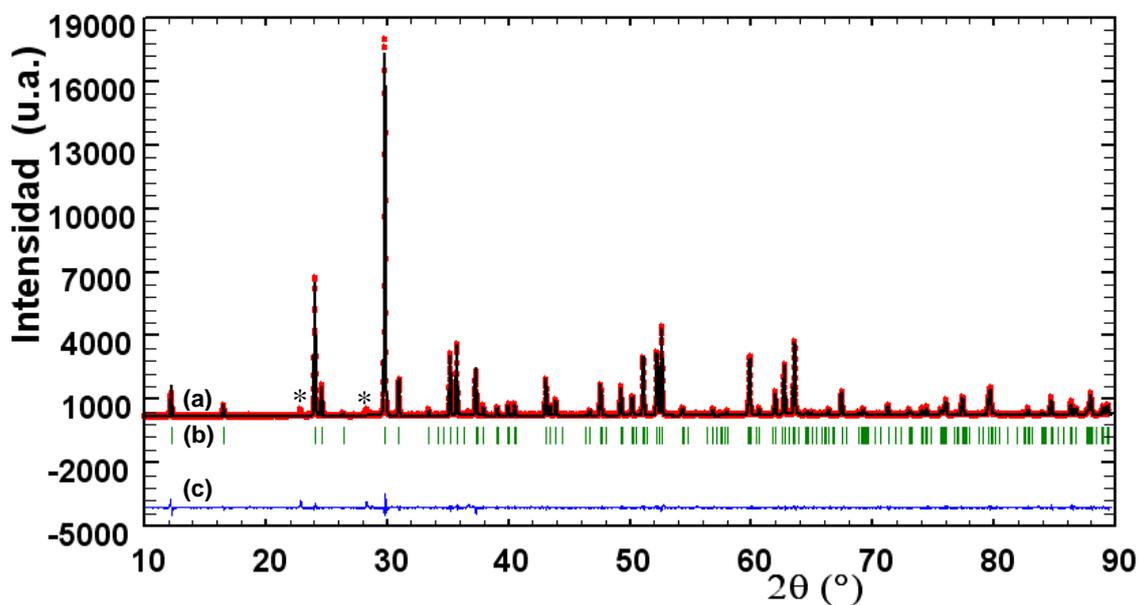


Fig. 5.6. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita MnTa_2O_6 al modelo estructural recogido en la Tabla 5.5. Los asteriscos señalan los picos de una impureza muy minoritaria sin identificar.

Tabla 5.5. Parámetros estructurales de MnTa_2O_6 .					
Átomo	Mn	Ta	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d
x/a	0.1721(9)	0.3230(1)	0.392(2)	0.107(2)	0.128(2)
y/b	0	0.1609(1)	0.092(1)	0.070(1)	0.247(1)
z/c	$\frac{1}{4}$	0.7651(2)	0.427(2)	0.919(2)	0.602(2)
Occ.	0.531(2)	0.969(2)	1	1	1
*G.E. Pcan (nº60)					
a= 5.76672(6) Å, b= 14.4465(2) Å, c= 5.09352(5) Å, V= 424.33(1) Å ³					
R _p : 6.08%, R _{wp} : 8.65%, R _{exp} : 5.26%, R _{Bragg} : 4.25%, χ^2 : 2.70					
Composición: $\text{Mn}_{1.06(6)}\text{Ta}_{1.94(4)}\text{O}_6$					

En la Fig. 5.7 se muestra gráficamente la variación del volumen de celda por fórmula unidad en función de la composición para todas las muestras preparadas de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$). Se puede apreciar que no existe una variación significativa del volumen de la celda dado que el aparente aumento no supera el 0.1-0.2%. Este resultado es de esperar, ya que los radios iónicos del Nb^{5+} y Ta^{5+} son idénticos para una coordinación octaédrica [14] (0.64 Å), debido a la contracción de los lantánidos [15].

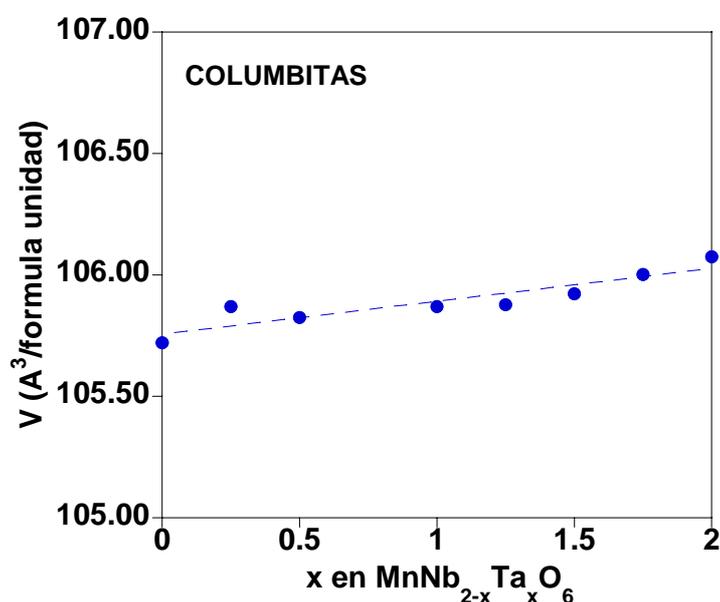


Fig. 5.7. Variación del Volumen de celda (Å^3 , por fórmula unidad) en función del grado de sustitución de x para la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ (\bullet) ($0 \leq x \leq 2$); ($Z_{\text{columbita}} = 4$ f.u./cel.unid.).

5.1.2. Síntesis por método de Pechini

Dado que no fue posible eliminar o reducir más la cantidad de segunda fase mediante modificación de las condiciones empleadas en la síntesis cerámica, se abordó la síntesis mediante este segundo tipo de síntesis. Por otro lado, también se pretendía solucionar los problemas de densificación que se presentará más adelante. En estos casos, el empleo del método Pechini puede ser de gran ayuda para conseguir polvos homogéneos con un tamaño de partícula menor, y así al estar regularmente distribuido permitiría posteriormente una mejor compactación.

Estas síntesis se llevaron a cabo usando como productos de partida MnCO_3 (99,99%, Aldrich), previamente secado en estufa, Ta_2O_5 (99,99%, Aldrich) y NbCl_5 (99,9%, Aldrich). Las cantidades estequiométricas de MnCO_3 y Ta_2O_5 fueron disueltas en HNO_3 (65%, Panreac) y en una pequeña cantidad de agua destilada. La solución se calienta (343 K) en una placa calefactora con agitación hasta obtener una solución transparente de color amarillo. Posteriormente, se adicionó a la solución una suspensión de NbCl_5^* (99,9%, Aldrich), ácido cítrico (99%, Panreac) como agente complejante en una proporción molar $[\text{AC}]:[\text{Metal}] = 3:1$ y etilén-glicol (99%, Panreac) como agente polimerizante; resultando una disolución transparente de color amarillo y no observándose ningún tipo de precipitado. La disolución se calienta a 373 K en una placa calefactora bajo agitación constante hasta evaporación del disolvente hasta la formación de una resina polimérica. Esta resina es sometida a una descomposición térmica, (en baño de arena) dando lugar a un polvo fino, el cual se muele en mortero de ágata y se calienta entre 873 y 1073 K durante 6-12 h en crisol cerámico para eliminar totalmente la materia orgánica. El sólido resultante se trituró utilizando un mortero de ágata y se empastilló recociendo las muestras a 1423 K, de manera análoga a como se hace en el método cerámico.

* El NbCl_5 (99,9%, Aldrich) fue pesado dentro de una caja seca con atmósfera inerte para evitar su descomposición durante la pesada, y una vez expuesto al aire se disolvió muy lentamente en H_2O_2 (33%p-v, Panreac) para evitar una reacción violenta que produjera pérdida de reactivo.

5.1.2.1. Análisis estructural

Con objeto de ilustrar los resultados obtenidos mediante el método de Pechini se presenta en la Fig. 5.8 el diagrama de difracción de rayos-X para $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_6$. Este es un caso típico, y en toda la serie se observa la presencia muy mayoritariamente de la fase de tipo columbita deseada (con parámetros de red similares a los de los materiales obtenidos mediante síntesis cerámica), pero desafortunadamente persiste una segunda fase sin identificar.

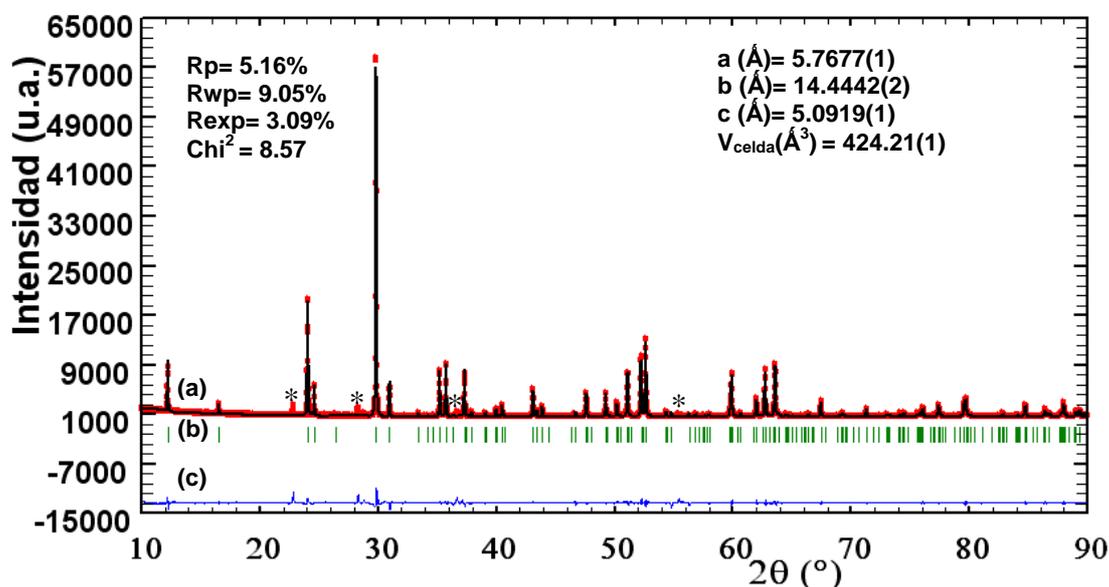


Fig. 5.8. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_6$ obtenida por el método de Pechini. Se presentan también en la figura los factores de acuerdo y los parámetros de red obtenidos en el ajuste. Persiste la presencia de una impureza minoritaria desconocida cuyos picos se indican con asteriscos.

Dado que, no se consiguió obtener muestras monofásicas ni tampoco resolver los problemas de compactación, no se presentarán más resultados de este segundo método de síntesis. Lo que sí parece evidente es que la cantidad de la segunda fase es constante con el contenido en tántalo, del orden de 5%, así, las muestras preparadas van teniendo una cantidad de tántalo creciente. Esta afirmación resulta más que evidente si se tiene cuenta el resultado obtenido para $x=2$ (Fig. 5.6, Tabla 5.5).

Por lo tanto, a lo largo de este Capítulo se procederá a la caracterización de las columbitas reducidas obtenidas mediante síntesis cerámica.

5.2. REDUCCIÓN Y ANÁLISIS TÉRMICO

5.2.1. Síntesis de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$)

La serie de materiales reducidos $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) se llevó a cabo por síntesis cerámica a partir de mezclas estequiométricas de MnCO_3 (99,99%, Aldrich) previamente secado en estufa, Nb_2O_5 (99,99%, Aldrich) y Ta_2O_5 (99,99%, Aldrich) que fueron tratados en un horno tubular a 1423 K, con una velocidad de calentamiento de 2 K/min, bajo flujo de 5% H_2/Ar durante 48 h, manteniéndose el flujo de gas durante todo el tratamiento, incluido el enfriamiento hasta temperatura ambiente. El color de las muestras obtenidas en atmosfera reductora es muy distinto al de aquellas preparadas en aire: las primeras presenta un color ocre pálido mientras que las segundas tienen un color gris oscuro, como se aprecia en la Fig. 5.9.



Fig. 5.9. Cambio de color durante la en función de la atmósfera de síntesis de materiales de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$.

5.2.2. Análisis estructural

Como es habitual para polvos microcristalinos, se utilizó la difracción de rayos-X para determinar las fases presentes.

Resulta interesante destacar que en muchas muestras de la serie reducida $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ el uso de una atmósfera de síntesis reductora parece evitar la formación de la segunda fase que se observa cuando se preparan al aire; e incluso en aquellos casos en los que persisten, la cantidad de impureza parece disminuir (ver Fig. 5.10-5.21).

En cuanto a la fase columbita de interés, no se observa ningún cambio significativo respecto a la serie de materiales preparados al aire (ver por ejemplo la Fig. 5.10), aparte de una muy pequeña variación en los parámetros de red, como se puede deducir del pequeño desplazamiento de las reflexiones (inset en la Fig. 5.10).

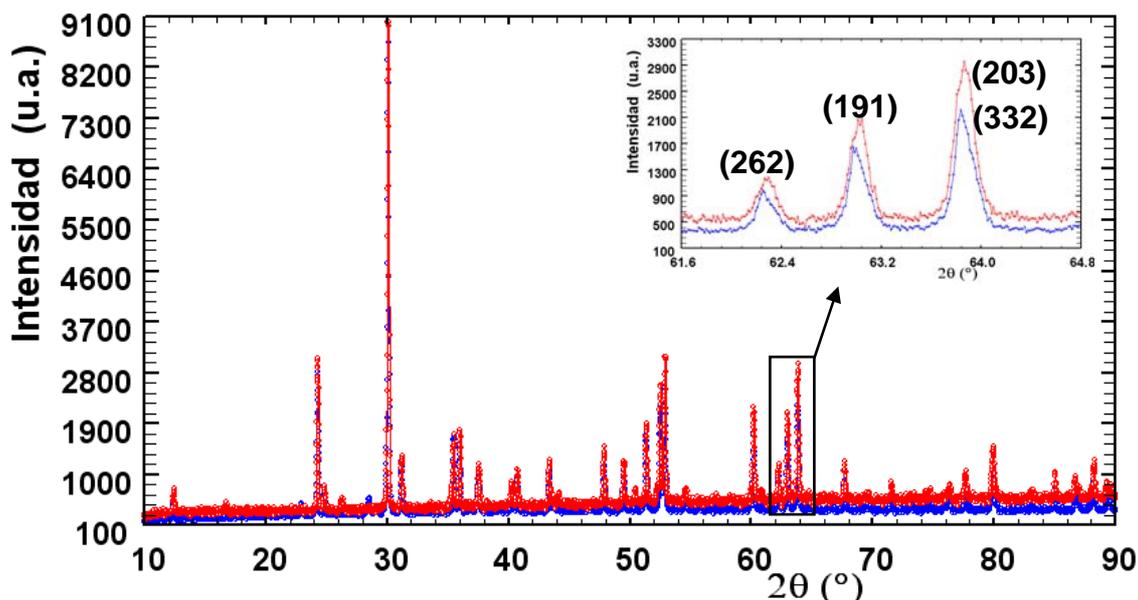


Fig. 5.10. Difractogramas de rayos-X de las muestras $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ (●) preparada al aire y $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ (•) sintetizada en una atmósfera reductora de 5% H_2/Ar .

Las Fig. 5.11 a 5.15 presentan el resultado gráfico de los ajustes de los diagrama de rayos-X para las muestras de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$ y 2) preparadas en atmósfera reductora. En todos los casos se ha comprobado (Tablas 5.6-5.10) que las composiciones catiónicas son próximas a las nominales. Las posiciones octaédricas de tipo A están ocupadas por el Mn mientras que las posiciones B se encuentran Nb y Ta distribuidos aleatoriamente.

Como es sabido, la difracción de rayos-X no es la técnica más adecuada para estudiar efectos estructurales relacionados con átomos ligeros como el oxígeno; aun así hemos podido determinar que en todas las muestras parece existir un cierto número de vacantes aniónicas en la posición O3, mientras que en la posición O1 y O2 están completamente ocupadas. Obviamente, las estequiometrías determinadas por XRD para estos materiales reducidos son sólo aproximadas, y será determinada con exactitud por análisis termogravimétrico, como se comentará más adelante. Sin embargo, si parece deducirse que a mayor contenido en tántalo más difícil es la reducción pues la cantidad de oxígeno es próxima a la nominal.

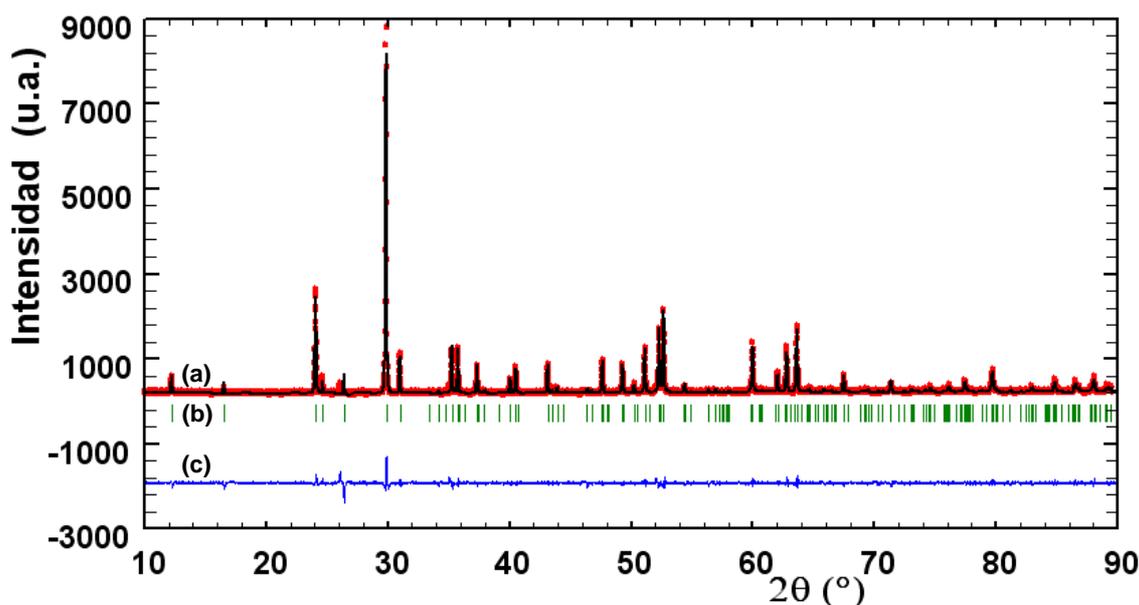


Fig. 5.11. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$.					
Átomo	Mn	Nb	O1	O2	O3
Sitio ⁺	4c	8d	8d	8d	8d
x/a	0.180(1)	0.319(3)	0.395(3)	0.118(3)	0.124(3)
y/b	0	0.162(1)	0.101(9)	0.082(9)	0.255(1)
z/c	1/4	0.764(6)	0.441(3)	0.904(3)	0.591(3)
Occ.	0.500(5)	1.000(5)	1.00	1.00	0.95(2)
*G.E. Pcan (n°60)					
a= 5.7643 (1) Å, b= 14.4354 (2) Å, c= 5.0844 (1) Å, V= 423.073 (2) Å ³					
R _p : 6.17%, R _{wp} : 8.12%, R _{exp} : 6.21%, R _{Bragg} : 5.66%, χ ² : 1.71					
Composición: $\text{Mn}_{1.00(1)}\text{Nb}_{2.00(1)}\text{O}_{5.90(2)}$					

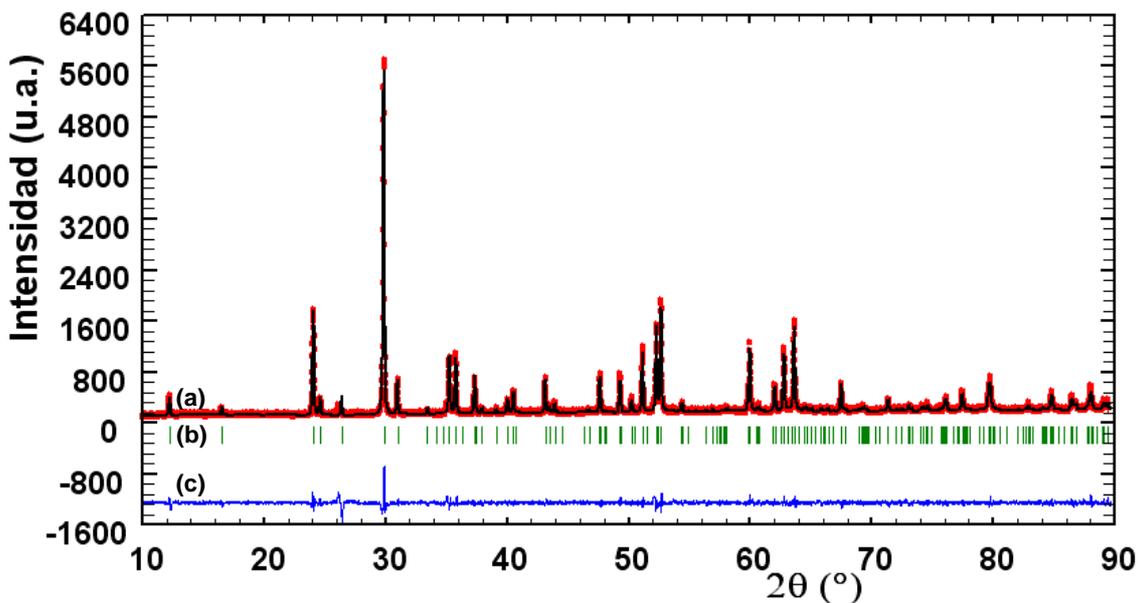


Fig. 5.12. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $MnNb_{1.5}Ta_{0.5}O_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Parámetros estructurales de $MnNb_{1.5}Ta_{0.5}O_{6-\delta}$.						
Átomo	Mn	Nb	Ta	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.178(1)	0.3212(3)	0.3212(3)	0.381(3)	0.100(3)	0.123(3)
y/b	0	0.1620(1)	0.1620(1)	0.091(1)	0.078(1)	0.258(2)
z/c	1/4	0.7623(6)	0.7623(6)	0.419(3)	0.923(1)	0.592(3)
Occ.	0.5	0.750(5)	0.250(4)	1.00	1.00	0.94(3)
*G.E. Pcan (n°60)						
a= 5.7632 (1) Å, b= 14.4351 (3) Å, c= 5.0865 (1) Å, V= 423.159 (4) Å ³						
R _p : 6.90%, R _{wp} : 8.90%, R _{exp} : 6.70%, R _{Bragg} : 4.39%, χ^2 : 1.77						
Composición: $MnNb_{1.50(1)}Ta_{0.50(4)}O_{5.88(3)}$						

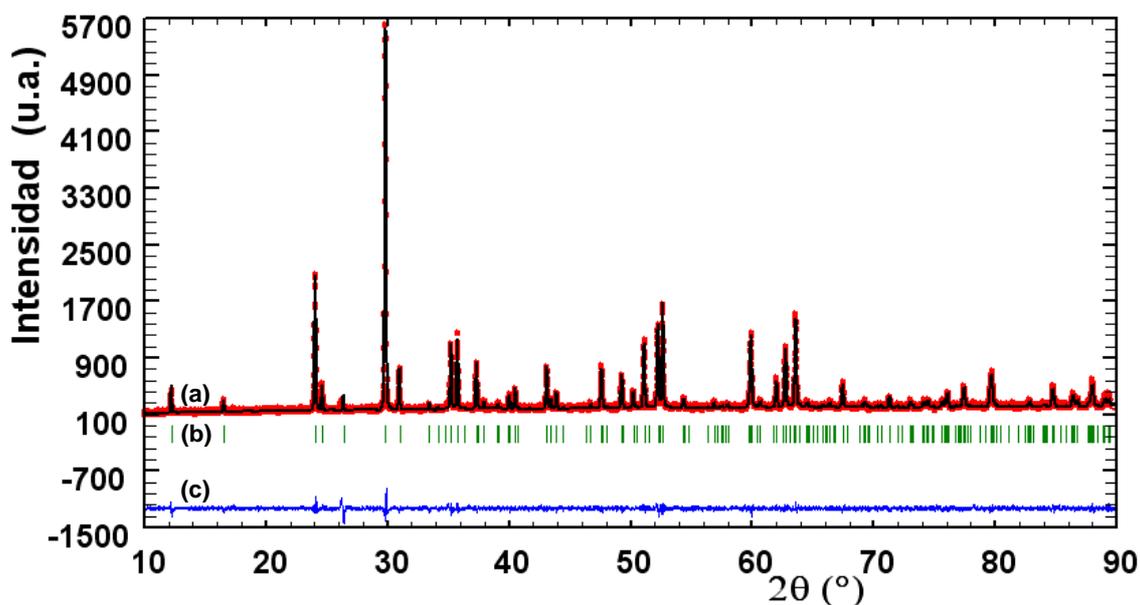


Fig. 5.13. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_{6-\delta}$.						
Átomo	Mn	Nb	Ta	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.176(1)	0.3224(1)	0.3224(1)	0.384(3)	0.099(3)	0.130(3)
y/b	0	0.1617(1)	0.1617(1)	0.089(1)	0.076(1)	0.265(1)
z/c	1/4	0.7610(7)	0.7610(7)	0.436(4)	0.922(4)	0.604(3)
Occ.	0.5	0.500(5)	0.500(5)	1.00	1.00	0.89(2)
*G.E. Pcan (n°60)						
a= 5.7653 (1) Å, b= 14.4400 (3) Å, c= 5.0904 (1) Å, V= 423.784 (3) Å ³						
R _p : 5.92%, R _{wp} : 7.55%, R _{exp} : 6.42%, R _{Bragg} : 4.72%, χ^2 : 1.39						
Composición: $\text{MnNb}_{1.08(9)}\text{Ta}_{0.92(3)}\text{O}_{5.78(2)}$						

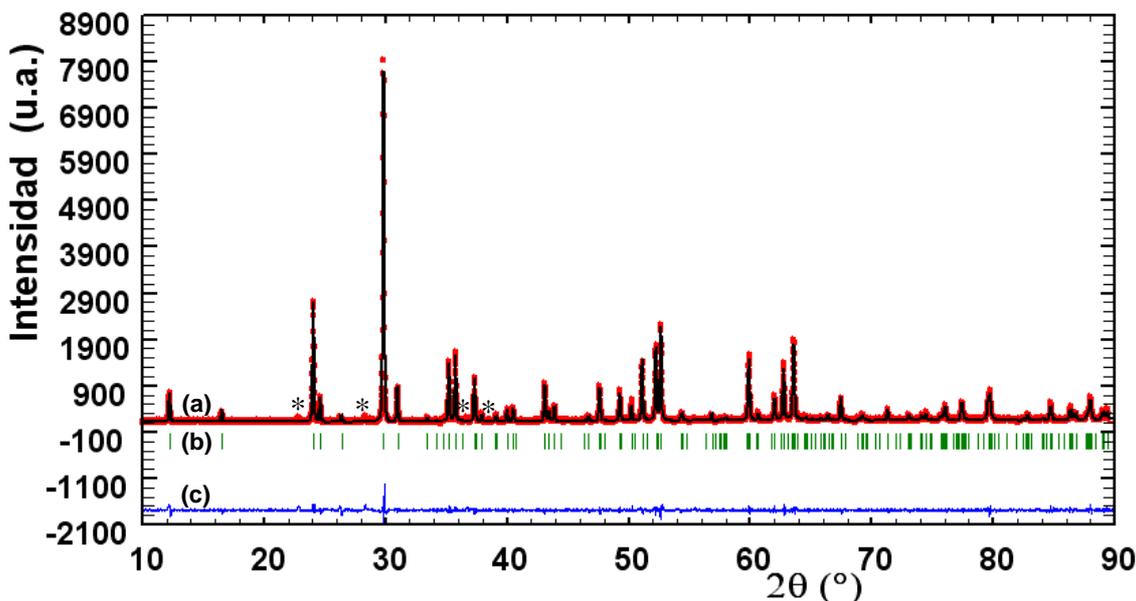


Fig. 5.14. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $MnNb_{0.5}Ta_{1.5}O_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 5.9. Los asteriscos señalan los picos de una segunda fase sin identificar muy minoritaria.

Tabla 5.9. Parámetros estructurales de $MnNb_{0.5}Ta_{1.5}O_{6-\delta}$.						
Átomo	Mn	Nb	Ta	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.174(1)	0.3230(2)	0.3230(2)	0.382(2)	0.102(2)	0.128(3)
y/b	0	0.1617(1)	0.1617(1)	0.085(1)	0.076(1)	0.261(1)
z/c	1/4	0.7633(4)	0.7633(4)	0.427(3)	0.928(3)	0.600(2)
Occ.	0.5	0.250(5)	0.750(5)	1.00	1.00	0.99(2)
*G.E. Pcan (n°60)						
a= 5.76498 (9) Å, b= 14.44100 (4) Å, c= 5.09168 (8) Å, V= 423.893 (2) Å ³						
R _p : 7.02%, R _{wp} : 9.21%, R _{exp} : 6.72%, R _{Bragg} : 3.83%, χ ² : 1.88						
Composición: $MnNb_{0.50(1)}Ta_{1.50(1)}O_{5.98(2)}$						

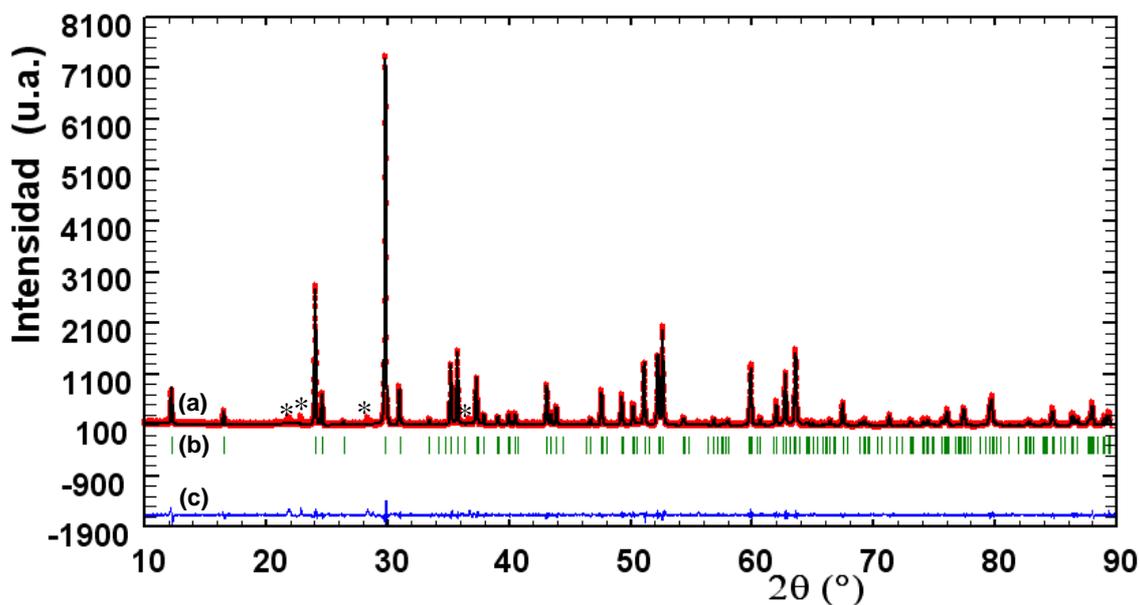


Fig. 5.15. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnTa}_2\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 5.10. Los asteriscos señalan los picos de una segunda fase sin identificar muy minoritaria.

Tabla 5.10. Parámetros estructurales de $\text{MnTa}_2\text{O}_{6-\delta}$.					
Átomo	Mn	Ta	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d
x/a	0.17232(116)	0.3236(2)	0.380(3)	0.100(3)	0.128(2)
y/b	0	0.1617(1)	0.087(1)	0.074(1)	0.259(1)
z/c	1/4	0.7648(0)	0.426(3)	0.925(3)	0.597(3)
Occ.	0.500(5)	1.000(5)	1.00	1.00	1.00(2)

*G.E. Pcan (n°60)
 $a = 5.76615(8) \text{ \AA}$, $b = 14.44477(3) \text{ \AA}$, $c = 5.09277(8) \text{ \AA}$, $V = 424.181(1) \text{ \AA}^3$
 $R_p: 8.05\%$, $R_{wp}: 10.9\%$, $R_{exp}: 7.74\%$, $R_{Bragg}: 4.33\%$, $\chi^2: 1.99$
Composición: $\text{Mn}_{1.00(1)}\text{Ta}_{2.00(1)}\text{O}_{6.00(2)}$

En la Fig. 5.16 se muestra el volumen de celda por fórmula unidad en función de la composición para todas las muestras preparadas en condiciones reductoras de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$). Se puede apreciar que, el proceso de reducción no provoca una variación clara en el volumen de celda de los materiales reducidos respecto a los materiales iniciales. Para la mayoría de los óxidos de metales de transición, la reducción supone un claro aumento en el volumen de celda, debido a la diferencia de tamaños de los cationes y al efecto de las vacantes de oxígeno que relajan la red. Sin embargo, en el caso de metales de transición d^0 como el Nb^{5+} , una ligera reducción es capaz de provocar una fuerte disminución en el tamaño de celda debido a un cambio en la naturaleza del enlace, pasando este a tener cierta componente metálica por el paso de electrones a la banda de conducción. Fenómenos similares han sido observados en estructuras tipo fluorita, perovskita y ramsdelita [16]. El ligero aumento de volumen observado en el caso del $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$ debe entonces de ser el resultado de un compromiso entre ambas situaciones de efectos opuestos en la variación de los parámetros de celda. Por tanto, las variaciones son mínimas ya que, el grado de reducción es muy pequeño como se describe más adelante.

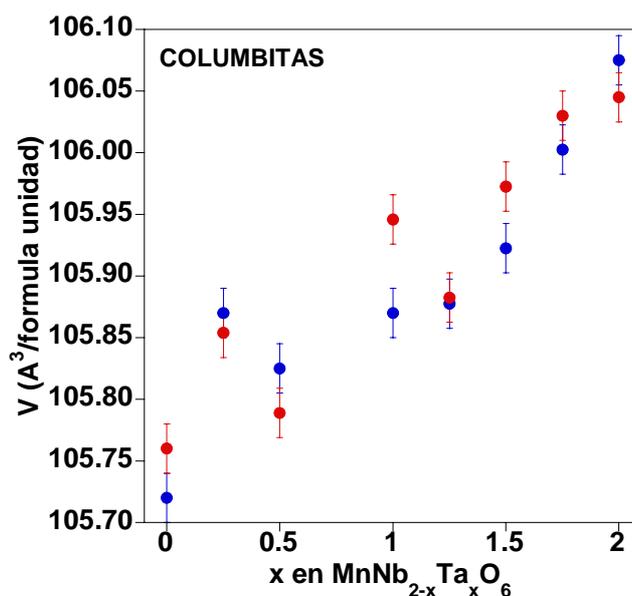


Fig. 5.16. Variación del Volumen de celda (Å^3 , por fórmula unidad) en función del grado de sustitución de x para la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ (●) preparada al aire y $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ (●) preparada en atmósfera reductora ($0 \leq x \leq 2$).

5.2.3. Análisis termogravimétrico

Se han realizado ensayos de reoxidación, utilizando un equipo de análisis termogravimétrico (TG/DTA) convencional y una termobalanza de alta precisión, para determinar el grado de deficiencia de las muestras preparadas en atmósfera reductora de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$), dado por δ .

Los ensayos de termogravimetría de reoxidación bajo flujo de O_2 hasta 1446 K durante 4 h en una termobalanza *NETZSCH STA 409* han dado resultados que corresponden a valores de δ que estarían tan cercanos al límite de detección del equipo que no serán incluidos en esta memoria. Sin embargo, se ha recurrido a estimar la pérdida de oxígeno, δ , mediante ensayos con una termobalanza Cahn de alta precisión.

No obstante, la variación de peso en función de la temperatura no puede determinarse dado que el equipo está diseñado para trabajar a presiones reducidas de modo que a presiones próximas a la atmosférica las corrientes de convección no permiten estabilizar el peso dentro de los límites de precisión requeridos.

Por ese motivo se procedió a realizar una medida del peso con una precisión de $\pm 0.0001\text{mg}$ a presión reducida y temperatura ambiente, que fue repetida una vez completado el ciclo de calentamiento y enfriamiento en aire con objeto de alcanzar la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$). El aumento de masa después de la reoxidación puede usarse para estimar la deficiencia de oxígeno, δ , que se había obtenido durante la síntesis en condiciones reductoras, y por tanto, llegar a una estimación de los estados de oxidación medio de los metales constituyentes en las fases reducidas. En el experimento, parte del polvo de $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) reducido a 1423 K en atmósfera de 5% H_2/Ar fue oxidado en aire hasta 1173 K con una velocidad de calentamiento de 2 K/min seguido de un tratamiento isoterma a esa temperatura durante 3 h.

En la Tabla 5.11 se presentan los valores de la deficiencia de oxígeno, δ , así determinados en las muestras de las diferentes composiciones de la serie preparadas en atmósfera reductora (5% H_2/Ar) $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

Tabla 5.11. Valores de δ determinados en las columbitas $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$) preparadas en 5% H_2/Ar .		
Composición nominal	δ	Átomos de oxígeno por fórmula
$\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$	0.027(1)	5.973(1)
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$	0.034(1)	5.966(1)
$\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	0.029(1)	5.971(1)
$\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_{6-\delta}$	0.030(1)	5.970(1)
$\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_{6-\delta}$	0.018(1)	5.982(1)
$\text{MnNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{6-\delta}$	0.009(1)	5.991(1)
$\text{MnNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75}\text{O}_{6-\delta}$	0	6
$\text{MnTa}_2\text{O}_{6-\delta}$	0	6

En general se observa que para contenidos de tántalo relativamente bajos ($x \leq 1$) la síntesis en condiciones reductoras conduce a materiales deficientes en oxígeno con un δ entorno a 0.03. Al aumentar el contenido en tántalo la capacidad de aceptar vacantes aniónicas disminuye llegando a hacerse nula para composiciones próximas a $x=2$. Esto sin duda tiene que ver con la mayor dificultad que entraña la reducción de Ta^{5+} frente a Nb^{5+} (en general existen más óxidos de niobio en bajo estado de oxidación que los correspondientes de tántalo [17]).

A pesar de que puede parecer que el grado de reducción (y el número de vacantes) es irrelevante, como veremos esto no es así; de hecho ya las diferencia de color (Fig. 5.1) entre las muestra estequiométrica preparada al aire (ocre) y reducida (gris oscuro) sugiere ciertas diferencias en las propiedades.

5.3. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA

Para realizar la caracterización eléctrica de los materiales obtenidos de la serie preparada en aire $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ y la serie reducida $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) mediante la técnica de espectroscopia de impedancia, se hace necesario la preparación de compactos sinterizados suficientemente densos.

Los polvos de la serie preparada en aire $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) obtenidos por síntesis cerámica fueron sometidos a un proceso de molienda mecánica en molino de bolas con recipientes y bolas de circona y acetona como medio dispersante durante 45min para afinar el tamaño de grano y facilitar la posterior sinterización. Posteriormente, aproximadamente 400mg de material molido se mezclaron con dos o tres gotas de una disolución de polivinilalcohol saturada de agua al 4% (PVA) que actúa como aglutinante. Una vez seca, la mezcla resultante se compactó en forma de pastillas cilíndricas utilizando un troquel de 13 mm de diámetro en prensado uniaxial aplicando 1.5 tons/cm^2 .

Las pastillas en verde así obtenidas se sometieron a un calentamiento lento hasta 1173 K en aire, con objeto de descomponer el PVA, y un posterior tratamiento de sinterizado a la temperatura de síntesis (1423 K) a 2 K/min durante unas 36 h para conseguir la sinterización; por último se enfriaron lentamente dentro del horno. Tras este tratamiento térmico adicional se comprobó mediante XRD que no se había producido ningún tipo de descomposición o cambio de fase. Las pastillas preparadas en aire presentan densidades aparentes en torno al 80%.

En el caso de las muestras con deficiencia de oxígeno, de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$), no es posible el uso de ningún aglutinante orgánico como el PVA, ya que el sinterizado en atmósfera reductora implicaría la contaminación con carbón debido a la descomposición y reducción de la materia orgánica.

Para la obtención de pastillas lo suficientemente densas fue necesario partir de pastillas en verde preparadas en aire mezcladas con el PVA, someterlas a un pretratamiento a 1173 K en aire para la total eliminación del orgánico y un posterior tratamiento en 5% H_2/Ar a 1423 K durante 48 h para su reducción y sinterizado. Se comprobó mediante difracción de rayos-X que en el proceso de formación la pastilla no sufre ninguna descomposición o degradación. En general, las densidades relativas de las pastillas de materiales reducidos así obtenidas resultaron estar en torno al 70%. Esta porosidad apreciable (como se verá a continuación en la Fig. 5.17b) podría dar lugar a distorsiones en el diagrama de impedancias [18], de ahí que solamente se presenten los resultados de las propiedades eléctricas de la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ para $x=0, 0.5, 1.25$.

5.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Fig. 5.17 se muestra, a modo de ejemplo, las micrografías electrónicas de barrido correspondiente a la superficie de las pastillas con composición nominal $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ $x=0.25$ (Fig. 5.17a) sinterizadas en aire y $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ $x=0.25$ (Fig. 5.17b) en atmósfera 5% H_2/Ar , tomadas a 3000 aumentos con 20 kV de voltaje.

Como se puede ver en las imágenes de la Fig. 5.17 la sinterización es bastante pobre, mostrando las pastillas una importante porosidad. En general, para todas las muestras preparadas al aire los grados de compactación son similares (en torno al 80%) y la porosidad observada de las pastillas es análoga a la mostrada en la Fig. 5.17a. Por otro lado, en las muestras preparadas en condiciones reductoras la porosidad es aún mayor encontrándose valores de densidad cercanos al 70% en todos los casos.

Como ya se comentó, densidades relativas inferiores al 80% y microestructuras como las observadas en la Fig. 5.17b no son las óptimas para la realización de medidas eléctricas, (las de impedancia o de conductividad en función de la $p\text{O}_2$ pueden corregirse, pero las de *Ion-Blocking* no pueden realizarse con un mínimo de garantías). Hay que destacar que estas compacidadades son los mejores resultados que se han obtenido tras variar de forma sistemática la temperatura y tiempo de sinterización.

Para caracterizar composicionalmente la fase presente en las muestras de la serie preparada al aire y la preparada en condiciones reductoras se llevaron a cabo análisis mediante EDS. En todos los casos los espectros de EDX revelan que lo granos tienen una única fase y que las relaciones de los elementos metálicos en todas las muestras estudiadas están próximas a las composiciones nominales correspondientes. Por ejemplo, para la muestra de composición nominal $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ la fórmula estimada por EDX es $\text{MnNb}_{1.74(2)}\text{Ta}_{0.24(1)}\text{O}_6$, asumiendo un contenido de oxígeno próximo a la estequiometría ideal.

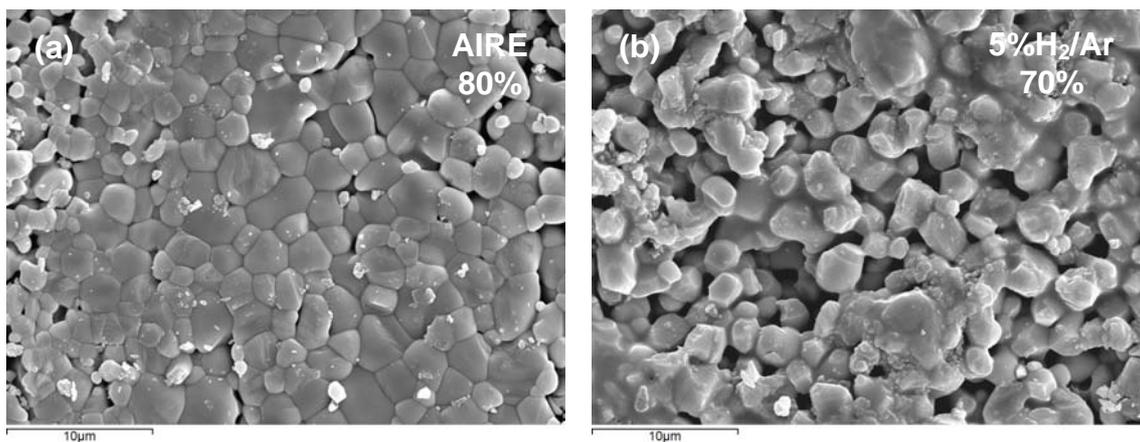


Fig. 5.17. Imagen obtenidas por SEM de la superficie de la pastilla de (a) $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ sinterizada en aire y (b) $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{5.966}$ sinterizada en 5% H_2/Ar a 1423 K.

5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Se presenta en esta sección tanto el estudio realizado sobre la serie de muestras preparadas en aire como la preparada en condiciones reductoras.

Como se ha descrito en el Capítulo 4 (Sección 4.4.), donde se estudiaron en detalle las columbitas de níquel $NiNb_{2-x}Ta_xO_6$ ($x \leq 0.25$) preparadas al aire, también en las columbitas de manganeso $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) obtenidas en condiciones análogas es frecuente que los diagramas de difracción de electrones presenten máximos de difracción que violan la simetría P_{can} , como ocurre, por ejemplo, para la muestra con composición nominal $MnNb_2O_6$ (Fig. 5.18).

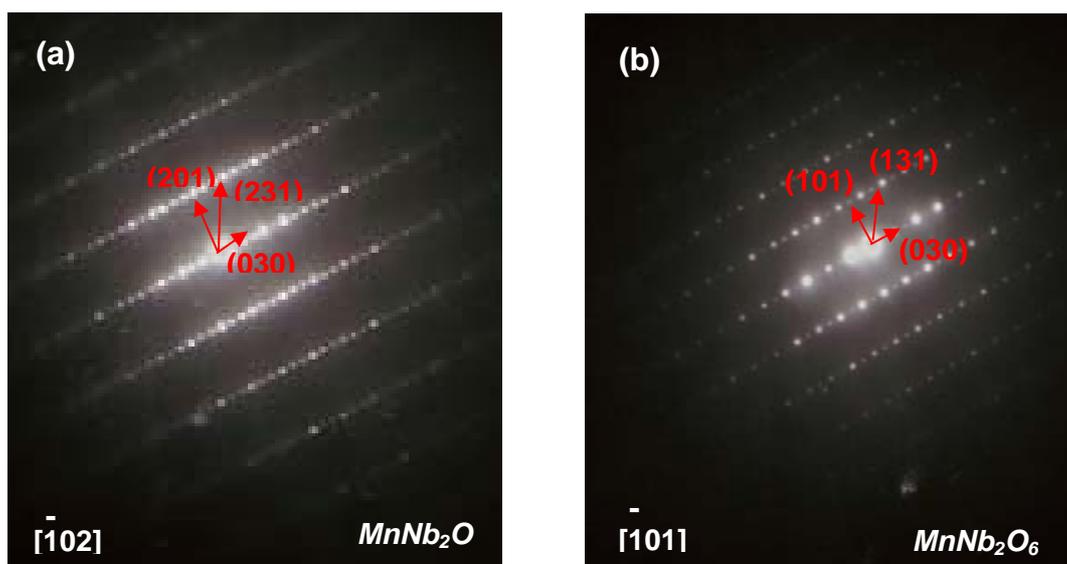


Fig. 5.18. Diagramas SAED de columbitas preparadas en aire, (a) tomado a lo largo del eje de zona $[\bar{1}02]$ y (b) a lo largo de $[\bar{1}01]$ para $MnNb_2O_6$, los máximos $(0k0)$ con $k=2n+1$ suponen una violación de la simetría P_{can} .

Ya en el Capítulo 4 se propusieron algunas alternativas al grupo espacial generalmente aceptado para estas fases. Haciendo uso de la información conjunta de todos los diagramas de SAED obtenidos en el desarrollo de este trabajo; las simetrías más probables serían: $Pmc2_1$ (nº. 26), $Pma2$ (nº. 28) o $Pmma$ (nº. 51) [19].

En las muestras del sistema $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) se observa el mismo efecto. A modo de ejemplo, en los diagramas obtenidos para la columbita $\text{MnNb}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_6$ se observan dichas reflexiones prohibidas por la simetría. Así, la Fig. 5.19a muestra el diagrama SAED tomado a lo largo del eje de zona $[01\bar{3}]$, aparecen reflexiones del tipo $(0kl)$ con $l=2n+1$ y $(h00)$ con $h=2n+1$ que suponen violaciones de la simetría. Al girar el cristal a lo largo de la dirección $[100]$ (Fig 5.19b) siguen apareciendo “spots” prohibidos, lo que permite descartar que se deban a doble difracción.

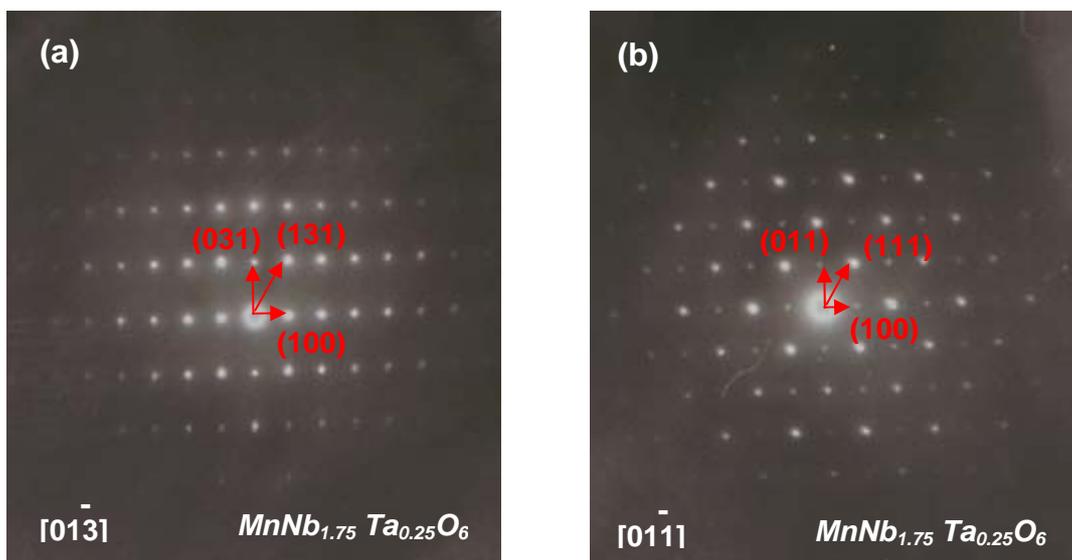


Fig. 5.19. Diagramas SAED de la columbita $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ preparadas en aire, (a) a lo largo del eje de zona $[01\bar{3}]$ y (b) a lo largo de $[01\bar{1}]$; los máximos $(h00)$ con $h=2n+1$ y $(0kl)$ con $l=2n+1$ se mantienen al girar el cristal.

Puede por tanto decirse que la situación descrita para NiNb_2O_6 se repite en estas columbitas de Mn. Así pues parece que en general la descripción estructural de toda esta familia merecería una revisión. No obstante dicho objetivo escapa del alcance que se ha querido dar al trabajo presentado en esta Memoria.

Una situación novedosa respecto a los materiales preparados en aire es que en algún caso el proceso de reducción provoca la aparición de un orden adicional que no es observado por difracción de rayos-X puesto que solo se ha encontrado en un número muy limitado de cristales. Este fenómeno es observado en la muestra de composición nominal $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$; Se presentan algunos diagramas de difracción de electrones representativos en las Fig. 5.20 y 5.21, pudiéndose observar señales de difracción correspondientes a una superestructura de orden 2 a lo largo del eje b. Así, los diagramas de difracción de electrones se pueden indexar completamente con una celda $a \times 2b \times c$ (siendo a, b y c los parámetros de la columbita). La formación de esta superestructura al reducir se ha observado en varios cristales de este material, $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$, así, los diagramas de la Fig. 5.20 corresponden a un cristal mientras que los de la Fig. 5.21 a otro, si bien lo normal es encontrar la celda descrita previamente para la columbita ($a \sim 5.75 \text{ \AA}$, $b \sim 14.44 \text{ \AA}$, $c \sim 5.10 \text{ \AA}$).

El origen de esta superestructura se desconoce si bien podría estar relacionado con algún tipo de orden de las vacantes generadas al reducir el material. No obstante el escaso número de éstas hace esta hipótesis altamente improbable.

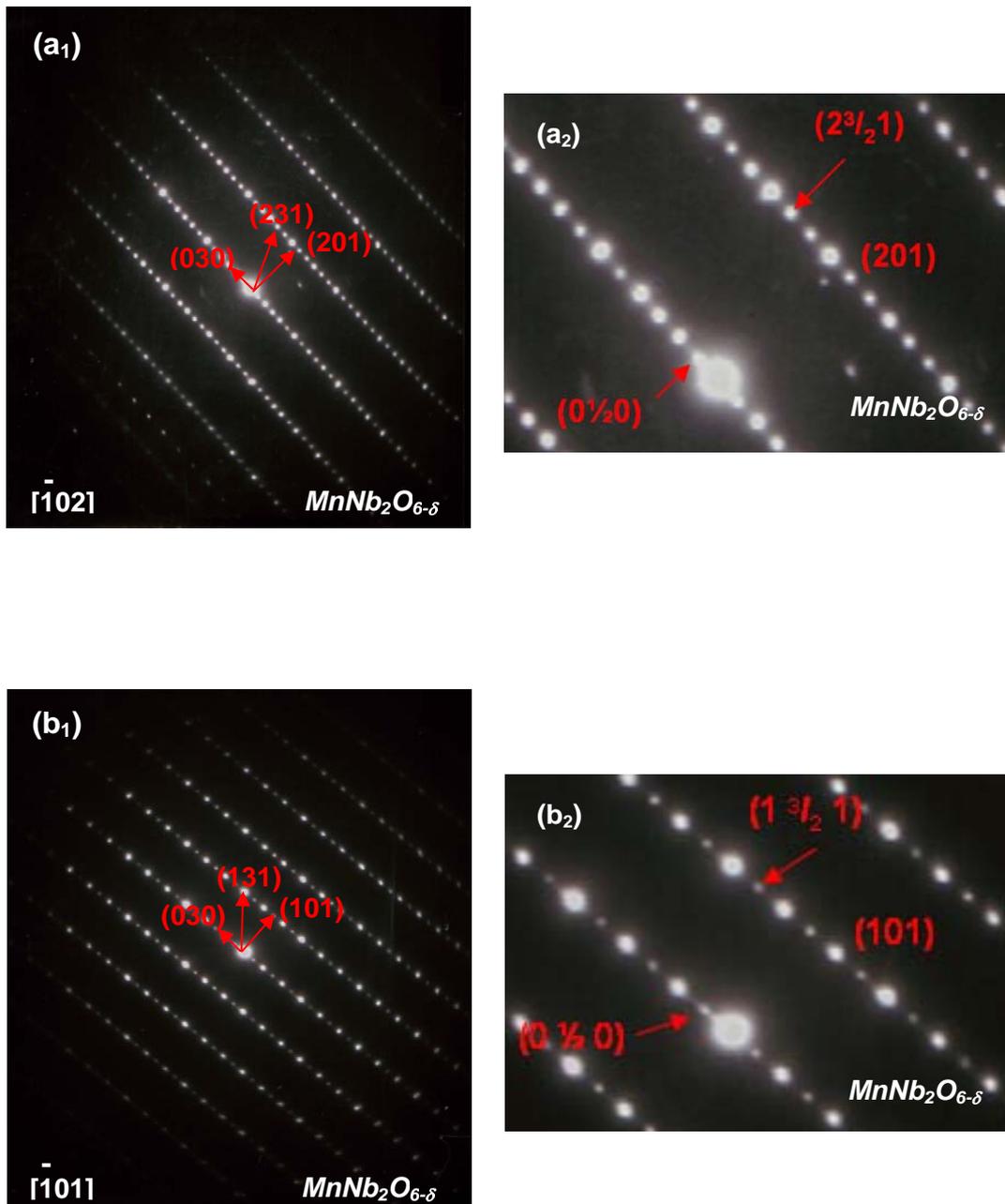


Fig. 5.20. Diagramas SAED de un cristal de columbita $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$ preparada en 5% H_2/Ar ; (a₁) tomada a lo largo del eje de zona $[\bar{1}102]$ indexada con la supercelda ($a \times 2b \times c$), (a₂) muestra una ampliación del diagrama anterior indexada con la celda base de la columbita; (b₁) tomada a lo largo del eje de zona $[\bar{1}101]$ indexada con la supercelda ($a \times 2b \times c$), (b₂) muestra una ampliación del diagrama anterior indexada con la celda base de la columbita.

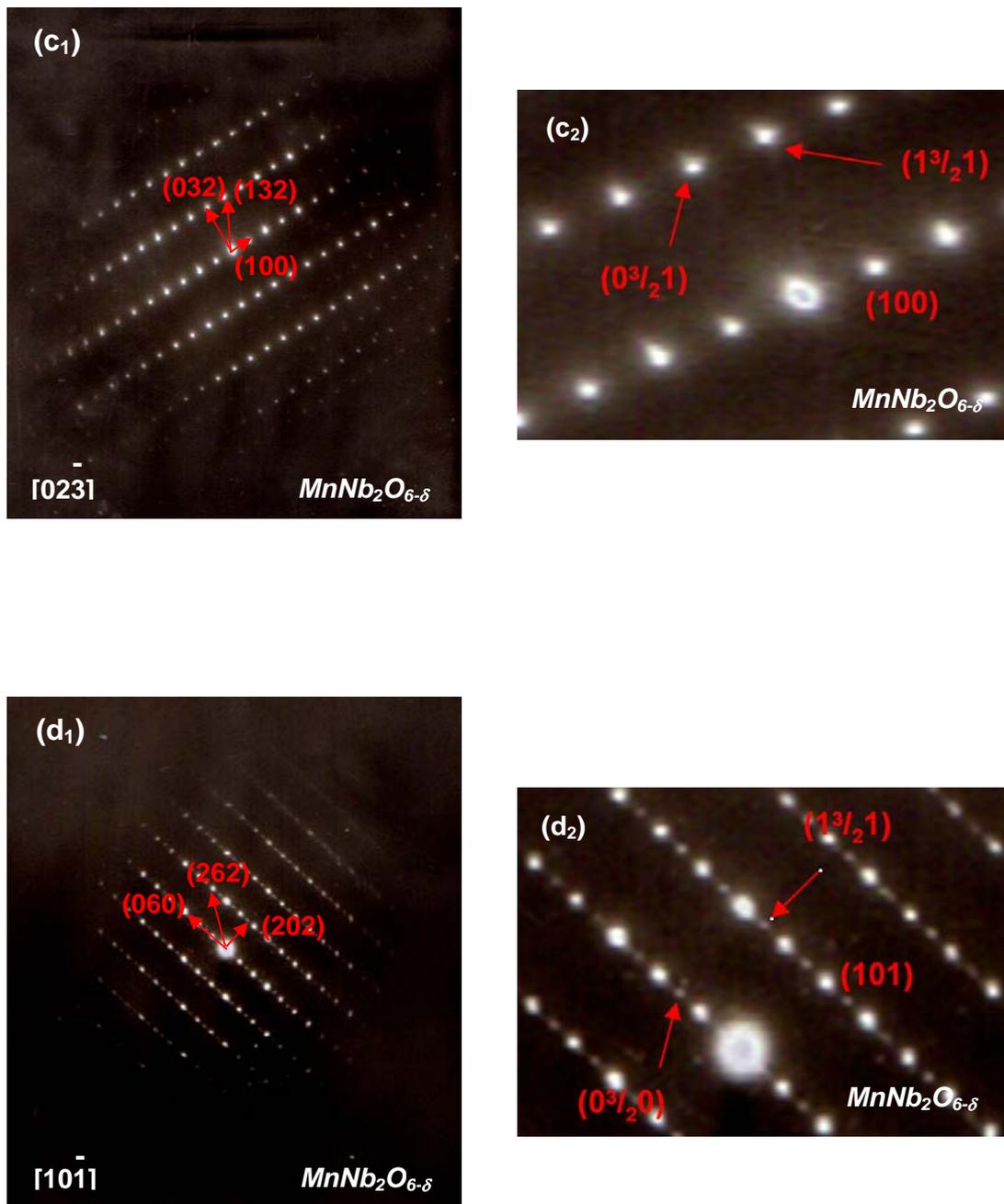


Fig. 5.21. Diagramas SAED de un segundo cristal de la muestra $MnNb_2O_{6-\delta}$ preparada en 5% H_2/Ar ; (c₁) tomada a lo largo del eje de zona $[02\bar{3}]$ indexada con la supercelda ($a \times 2b \times c$), (c₂) muestra una ampliación del diagrama anterior indexada con la celda base de la columbita; (d₁) tomada a lo largo del eje de zona $[\bar{1}01]$ indexada con la supercelda ($a \times 2b \times c$), (d₂) muestra una ampliación del diagrama anterior indexada con la celda base de la columbita.

No obstante, en los materiales reducidos de la serie reducida coteniendo Ta, esto es $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 < x \leq 1.5$) no se ha encontrado ningún cristal que presente este tipo de orden adicional. Por ejemplo, las micrografías de la muestra de composición nominal $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ (veáse Fig. 5.22) preparada en atmósfera reductora no presentan ningún máximo adicional significativo, con excepción de las reflexiones que violan la simetría P_{can} tal y como se ha mencionado anteriormente (por ejemplo, $(00l)$ con $l=2n+1$).

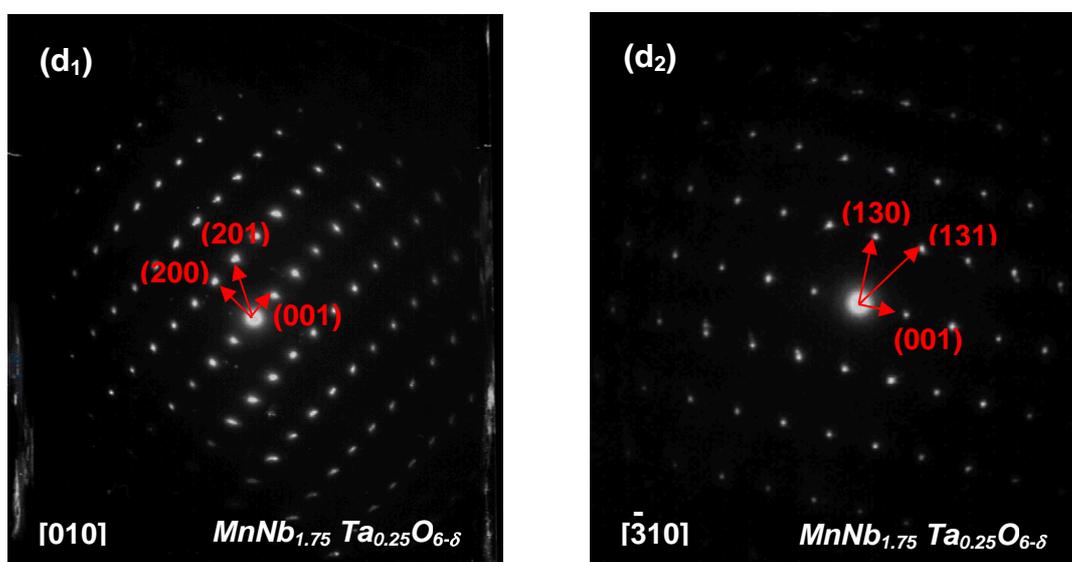


Fig. 5.22. Diagramas SAED de la columbita $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ preparada en 5% H_2/Ar , (a) tomado a lo largo del eje de zona $[010]$ y (b) tomado a lo largo del eje de zona $[\bar{3}10]$, los máximos $(00l)$ con $l=2n+1$ suponen una violación de la simetría P_{can} .

5.5. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Se han llevado a cabo medidas de las propiedades magnéticas de MnNb_2O_6 , $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$, $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_6$ y sus análogos reducidos ($\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$, $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_{6-\delta}$) con el fin de estudiar los cambios inducidos en los estados de oxidación de los cationes mediante el proceso de reducción. Cabe destacar que las propiedades magnéticas de MnNb_2O_6 y MnTa_2O_6 han sido estudiados previamente por varios autores [1] [20, 21]. Por otro lado, las muestras reducidas con alto contenido en tántalo no se han analizado puesto que la deficiencia en oxígeno encontrada es muy baja.

En las Fig. 5.23, 5.24 y 5.25 se representa la variación de la susceptibilidad magnética molar " χ_m " (a) y de su inversa " $1/\chi_m$ " (b) en función de la temperatura en un intervalo de temperatura entre 2 y 300 K para las muestras preparadas al aire y su análoga obtenida en condiciones reductoras: MnNb_2O_6 - $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ - $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_6$ - $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_{6-\delta}$.

Tanto en las columbitas estequiométricas como en las deficientes en oxígeno, se observa un ordenamiento antiferromagnético a baja temperatura con una temperatura de Néel (T_N) similar para todas las muestras, de acuerdo con la estructura magnética determinada para las columbitas de composición MnNb_2O_6 y MnTa_2O_6 [22]. A alta temperatura ($T > 100$ K) se observa un comportamiento de tipo Curie-Weiss ($\chi_m = C/(T-\theta)$), que permite extraer los valores de las constantes de Weiss θ y Curie C de cada una de estas muestras mediante el ajuste lineal del inverso de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura. En la Tabla 5.12 se recogen estos valores de las constantes de Weiss θ y Curie C , obtenidos; además en la misma Tabla se muestra el intervalo de temperatura usado en la regresión lineal, la temperatura a la que aparece el máximo, temperatura de Néel (T_N), y los valores del momento magnético experimental a temperatura ambiente.

En las columbitas estequiométricas (MnNb_2O_6 , $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ y $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_6$), los valores de la constante de Curie C y de los momentos magnéticos experimentales están de acuerdo con lo publicado para un sistema en el que el único ión magnético presente es el Mn^{2+} en alto espín con 5 electrones d desapareados ($C=4.37(\text{emu}\cdot\text{K}/\text{mol})$, $\mu = 5.8\text{-}6.0 \mu\text{B}$ [23, 24]) que corresponde a un valor de espín $S=5/2$ (${}^6\text{S}_{5/2}$).

En el caso de las columbitas deficientes en oxígeno ($\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_{6-\delta}$) son dos los iones magnéticos presentes en el material, el Mn^{2+} y una cierta cantidad de Nb^{4+} . Así pues, las interacciones magnéticas no se ven afectadas por la presencia de una pequeña cantidad de Nb^{4+} ni por la correspondiente cantidad de vacantes oxígeno. Se puede descartar que el Ta^{5+} se reduzca, dado que ya se mostró la dificultad de reducir este catión en relación con el Nb^{5+} , en función de los resultados de los experimentos termogravimétricos mostrados en la Sección 5.2 (ver también Tabla 5.11).

En la estructura columbita pueden existir interacciones metal-metal significativas, de modo que la presencia de niobio en un estado mixto de oxidación (aunque sea una pequeña cantidad) puede dar lugar a la existencia de electrones itinerantes [25, 26]. Esto tendrá repercusión tanto en las propiedades eléctricas (como se verá más adelante), en las ópticas (las muestras deficientes en oxígeno son de color negro (Fig. 5.1) y en las magnéticas. Así, al igual que para otras columbitas [21] los valores de “ χ_m ” frente a T a altas temperaturas (por encima de 100 K) se han ajustado a una ley de Curie-Weiss modificada [24, 27] que incluye un término independiente de la temperatura (χ_0) para contemplar la contribución de electrones libres:

$$\chi = (C/T - \theta) + \chi_0 \quad (\text{Ec. 5.1.})$$

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a esta ecuación (Ec. 5.1.) no lineal proporciona los valores de las constantes de Weiss (θ), la constante de Curie (contribución de todos los iones magnético, $C_{\text{Mn}^{2+}}$ + $C_{\text{Nb}^{4+}}$) y los valores del paramagnetismo independiente de la temperatura, χ_0 , que suelen ser del orden de 10^{-4} emu/mol [24, 27, 28].

En la Tabla 5.18 se recogen los parámetros de los ajustes, de modo que para las columbitas:

$MnNb_2O_6$ y $MnNb_2O_{5.973}$: el valor de la constante de Curie es muy similar para ambas, por lo que la localización de electrones debe ser similar, esto es, la reducción de niobio se traduce en la aparición de un número significativo de electrones deslocalizados antes que en la aparición de electrones sobre iones Nb^{5+} , esto es formación de un número discreto de iones Nb^{4+} que puedan favorecer un mecanismo de electrones por “hopping” entre átomos de niobio adyacentes.

$MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_6$ y $MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_{5.966}$: el valor de la constante de Curie de la muestra deficiente es mayor que la de la muestra estequiométrica, indicando que la localización de electrones sobre el niobio (formación de Nb^{4+}) aumenta. En consecuencia, el paramagnetismo debido a los electrones libres es menor que para el material $MnNb_2O_{5.973}$.

$MnNb_1Ta_1O_6$ y $MnNb_1Ta_1O_{5.970}$: los electrones localizados aumentan significativamente dando lugar a una constante de Curie de la muestra deficiente significativamente mayor que la de la muestra estequiométrica. En consecuencia, el paramagnetismo debido a los electrones libres es todavía menor que en el caso anterior.

Tabla 5.12. Parámetros magnéticos obtenidos para la serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ en aire y $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ en 5% H_2/Ar con $x=0, 0.25$, y 1 .

Composición Nominal	C (emu·K/mol)	θ (K)	Intervalo T (K) ^a	T_N T(K) ^b	χ_0 (emu/mol) ^c	μ_{ef} (μ_B) ^d
$MnNb_2O_6$	4.15(3)	-13.2	2-300 (100-300)	6.2	----	5.76(3)
$MnNb_2O_{5.973}$	4.12(4)	-12.3	2-300 (100-300)	6.2	$7.9(1) \cdot 10^{-4}$	5.74(4)
$MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_6$	4.30(4)	-18.8	2-300 (100-300)	6.3	----	5.86(3)
$MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_{5.966}$	4.38(6)	-16.5	2-300 (100-300)	6.3	$6.2(1) \cdot 10^{-4}$	5.92(4)
$MnNb_1Ta_1O_6$	4.23(2)	-20.7	2-300 (100-300)	6.3	----	5.82(2)
$MnNb_1Ta_1O_{5.970}$	4.47(4)	-22.6	2-300 (100-300)	6.3	$4.3(1) \cdot 10^{-4}$	5.98(4)

^a Los valores entre paréntesis corresponden al intervalo de temperatura usado en la regresión lineal. ^b T_N , Temperatura del máximo de susceptibilidad (K). ^cSusceptibilidad molar independiente de la temperatura. ^dMomentos magnéticos efectivos a temperatura ambiente.

En este punto hay que resaltar que el contenido nominal de Nb^{4+} en las tres muestras reducidas que se presentan aquí debería ser muy similar si únicamente se tienen en cuenta que δ (ver Tabla 5.11) está en torno a 0.030 en todos los casos.

Así pues, parece que, en las muestras reducidas a medida que aumenta el contenido de tántalo aumenta el número de electrones localizados (Nb^{4+}) y disminuye la contribución de electrones deslocalizados. Esto puede tener una explicación estructural sencilla: para que se produzca deslocalización de electrones éstos tienen que disponer de caminos $\text{Nb}^{5+}\text{-Nb}^{4+}\text{-Nb}^{5+}$ a lo largo de los cuales se produce el salto electrónico. Cuando el grado de sustitución de niobio por tántalo aumenta tales caminos disminuyen quedando los electrones atrapados en iones Nb^{4+} , disminuyendo así la contribución independiente de la temperatura (χ_0) a la susceptibilidad. Sin duda debe existir un límite (de percolación) a partir del cual el movimiento electrónico está totalmente impedido por la presencia de tántalo y todos los electrones introducidos se localicen sobre átomos de niobio.

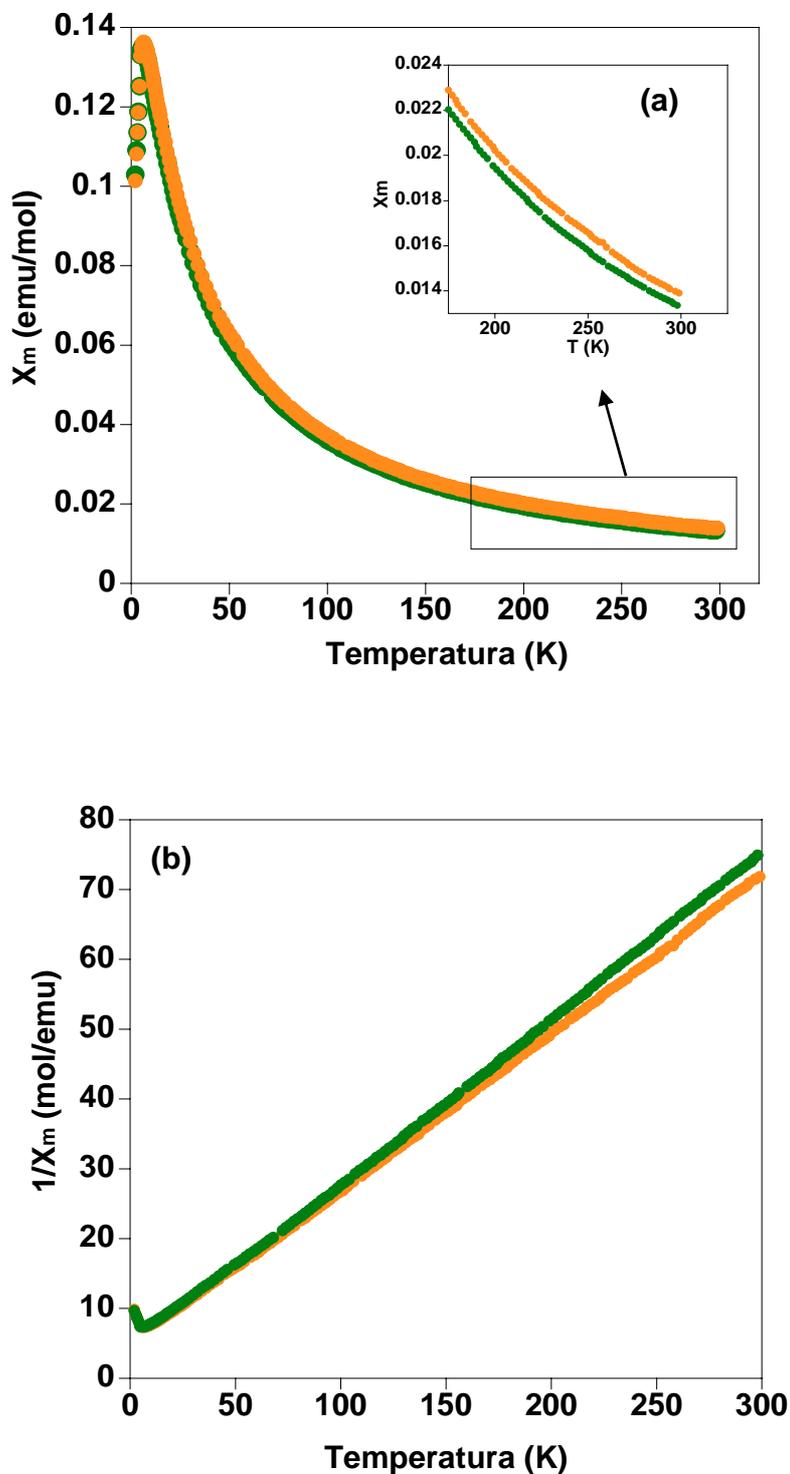


Fig. 5.23. Variación de la susceptibilidad magnética (a) y de su inversa (b) en función de la temperatura para $MnNb_2O_6$ (●) y $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ (●). En la gráfica (a) el inset muestra un detalle del comportamiento a alta temperatura.

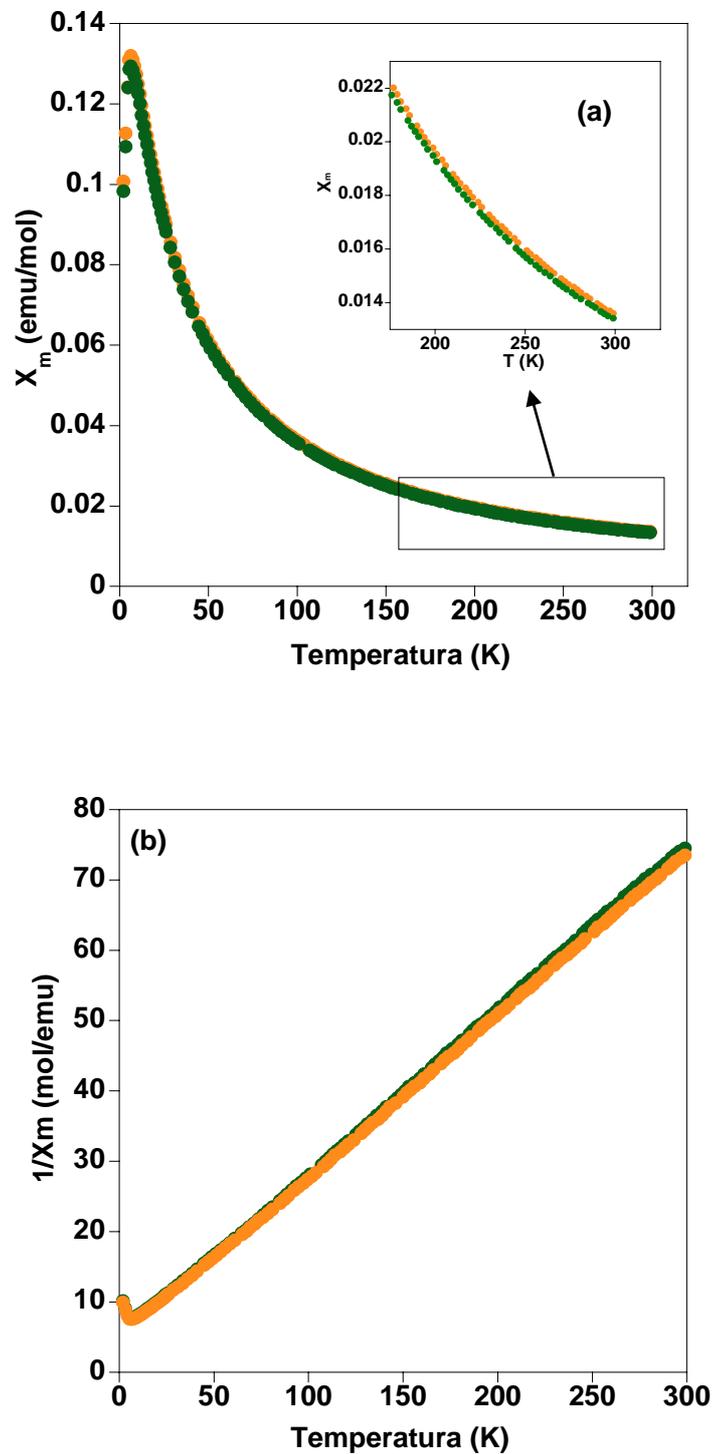


Fig. 5.24. Variación de la susceptibilidad magnética (a) y de su inversa (b) en función de la temperatura para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ (●) y $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ (●). En la gráfica (a) el inset muestra un detalle del comportamiento a alta temperatura.

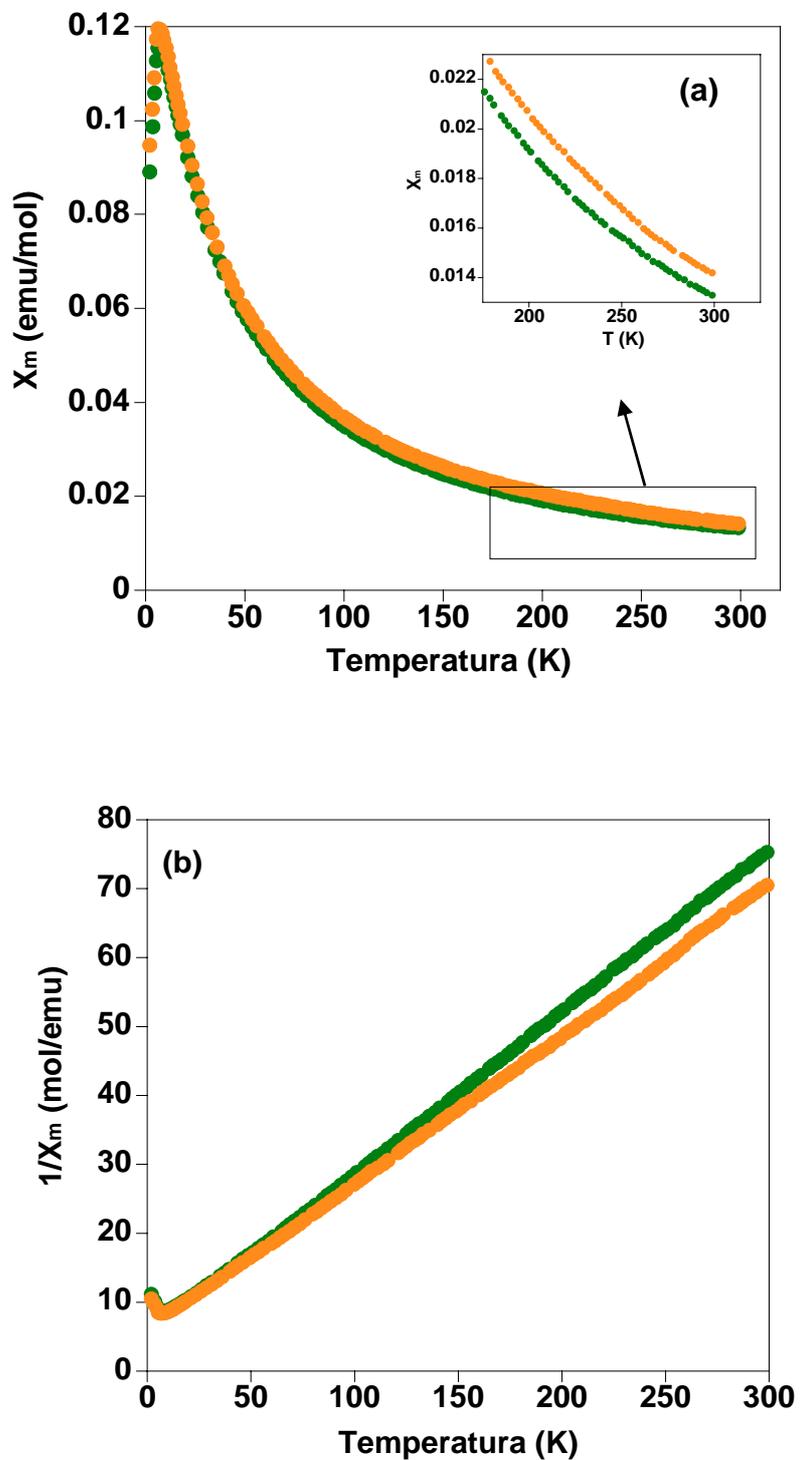


Fig. 5.25. Variación de la susceptibilidad magnética (a) y de su inversa (b) en función de la temperatura para $MnNb_1Ta_1O_6$ (●) y $MnNb_1Ta_1O_{6-\delta}$ (●). En la gráfica (a) el inset muestra un detalle del comportamiento a alta temperatura.

5.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica de la serie estequiométrica $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ y de la deficiente en oxígeno $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) se ha realizado mediante Espectroscopia de Impedancia (apartado 5.6.1) a diferentes temperaturas. Para determinar la conductividad de los materiales sin producir ninguna modificación adicional al calentar, las muestras se han medido en la misma atmósfera que se utilizó para su síntesis: las iniciales al aire y las reducidas en una atmósfera reductora de 5% H_2/Ar . Por otro lado, en el apartado 5.6.2 se estudia la variación de la conductividad electrónica en función de la presión parcial de oxígeno con objeto de conocer la naturaleza de portadores de carga responsables de la conducción en distintas atmósferas.

5.6.1. Espectroscopia de Impedancia

Para llevar a cabo la caracterización por esta técnica se emplearon las mismas pastillas que fueron estudiadas por SEM, sinterizadas con geometría cilíndrica y densidades aparentes próximas al 80% para la serie estequiométrica y en torno al 70% para la serie deficiente en oxígeno.

En el caso de las muestras preparadas en aire las dos caras de las pastillas del material se pintaron con pasta de platino (Metalor A4731) y se curaron a 1173 K a 2 K/min para actuar como electrodo y asegurar un buen contacto eléctrico. En el caso de las pastillas del material reducido se recubrieron con una fina capa de oro (99.99%) de 100nm de espesor, usando un cañón de electrones (Pfeiffer, Classic 250) en vacío ($2 \cdot 10^{-7}$ mbar).

Se aplicaron voltajes de 100 mV en corriente alterna, frecuencias en el rango 1 Hz – 1 MHz y el rango de temperatura utilizado estuvo comprendido entre 1073 K y temperatura ambiente (sentido descendente), estabilizando cada valor de temperatura 20 min.

5.6.1.1. Comportamiento de la serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ ($0 \leq x \leq 2$)

A modo de ejemplo, en la Fig. 5.26 se muestra la dependencia de la parte real de la impedancia, Z' , frente a la frecuencia para varios valores de temperatura entre 1100 y 600 K para la columbita estequiométrica $MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_6$ en atmósfera de aire. Como se observa, el material muestra un típico comportamiento semiconductor, ya que la resistencia disminuye con el aumento de la temperatura.

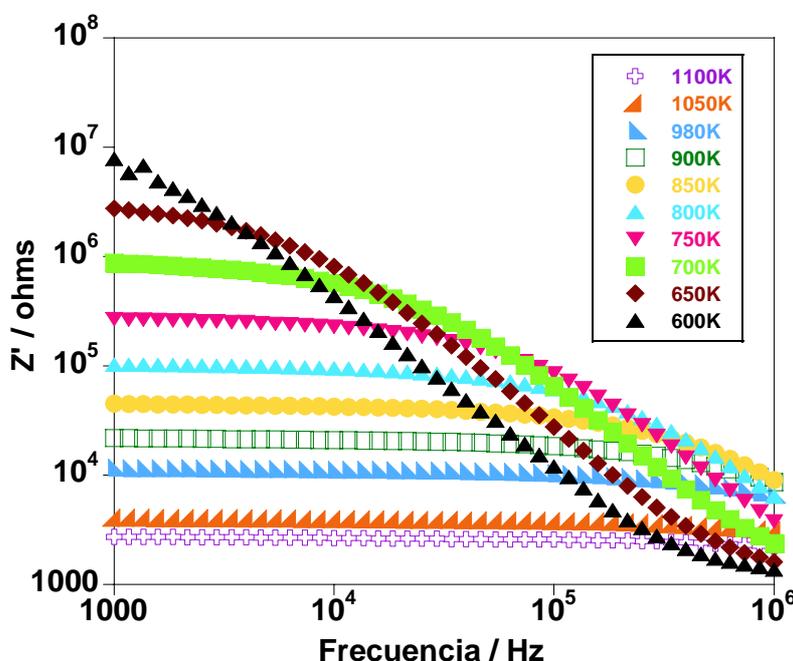


Fig. 5.26. Representación de la parte real de la impedancia frente a la frecuencia a distintas temperaturas para la muestra $MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_6$ en atmósfera de aire.

De dicha representación se puede obtener el valor de la conductividad total, si bien para separar la contribución de interior y frontera de grano es más conveniente la utilización de los diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z'). Dada la similitud de comportamiento observada entre las diferentes muestras y con objeto de evitar una innecesaria repetitividad, se mostrarán tan solo una selección de diagramas, junto con las referencias de los materiales equivalentes.

En la Fig. 5.27 se representan los diagramas de Nyquist obtenidos en aire a dos temperaturas distintas, para $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ $x=0$ y 0.25. Para bajas temperaturas, como ocurre en la medida a 540 K (Fig. 5.27a), aparece un semicírculo cuya capacidad se encuentran en torno a 10^{-12} F.cm⁻¹, valor claramente asignable a una contribución de interior de grano, también llamada de “*bulk*” [29]. En los diagramas obtenidos a altas temperaturas, como por ejemplo a 740 K (Fig. 5.27b), se distinguen dos contribuciones cuyas capacidades se encuentran en torno a 10^{-12} F.cm⁻¹ y 10^{-11} F.cm⁻¹. Ambas contribuciones pueden ser asignadas a un proceso de interior (“*bulk*”) y frontera de grano (también llamada de “*grain boundary*”) respectivamente [29]. No obstante aunque, éste último valor resulta pequeño para ser asignado a procesos típicos de frontera de grano hay que tener en cuenta que la alta porosidad puede dar lugar a este efecto en lo que la bibliografía se denomina “*constriction grain boundary*” [29]. Por otro lado, una capacidad con este valor podría también ser asignada a la presencia de una segunda fase minoritaria. El análisis de circuitos equivalentes permite la identificación del elemento origen de cada semicírculo en función del ajuste resultante, se muestra en la Fig.5.27 mediante trazo discontinuo. El comportamiento y los correspondientes valores obtenidos para $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ $x=0.25$ son similares.

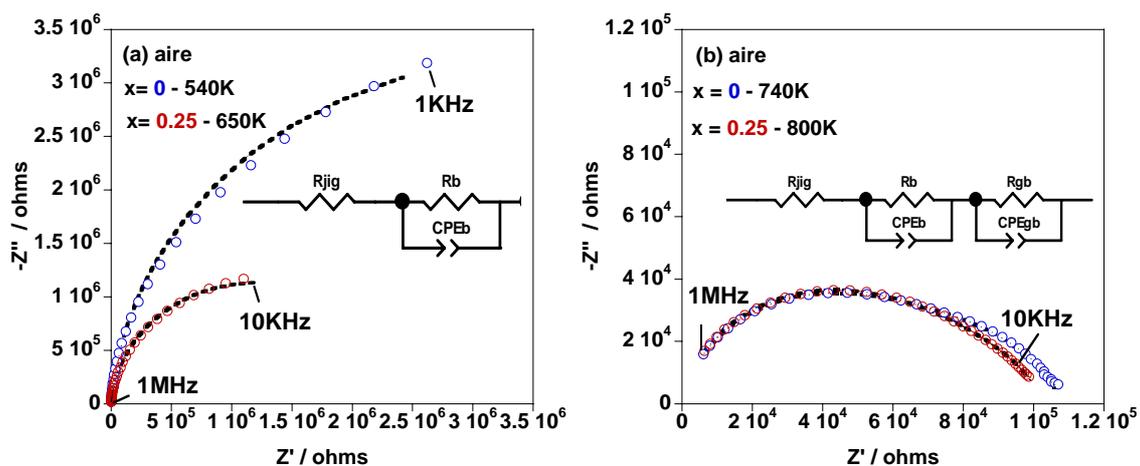


Fig. 5.27. Espectros de impedancia representativos para las muestras preparadas al aire sinterizadas a 1423 K, $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ con $x=0$ (\circ) y 0.25 (\circ); (a) temperatura de ensayo 540 K y 650 K y (b) a 740 K y 800 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los diagramas de Nyquist.

En la Fig. 5.28 se representan los diagramas de Nyquist para $x=0.5$ y 1 en aire a diferentes temperaturas.

A bajas temperaturas, a 400 K (Fig. 5.28a), aparece un semicírculo a alta frecuencia cuya capacidad muestra valores de $10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $x=0.5$ y $10^{-13} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $x=1$, comunes para una contribución de interior de grano ("*bulk*") [29].

A 650 K (Fig. 5.34b), se distinguen claramente dos contribuciones, una a alta frecuencia con valores de capacidad de $10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $x=0.5$ y $10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $x=1$ ("*bulk*") y otra a baja frecuencia con $10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $x=0.5$ y $10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $x=1$ ("*grain boundary*").

Por último, en los diagramas obtenidos a altas temperaturas, 800 K (Fig. 5.28c), aparece tan sólo los semicírculos de baja frecuencia correspondientes a la contribución de frontera de grano que ya fueron observados a más baja temperatura, por ejemplo a 650 K. A esta temperatura sólo es posible distinguir el valor de resistencia del interior de grano a partir del corte con el eje real.

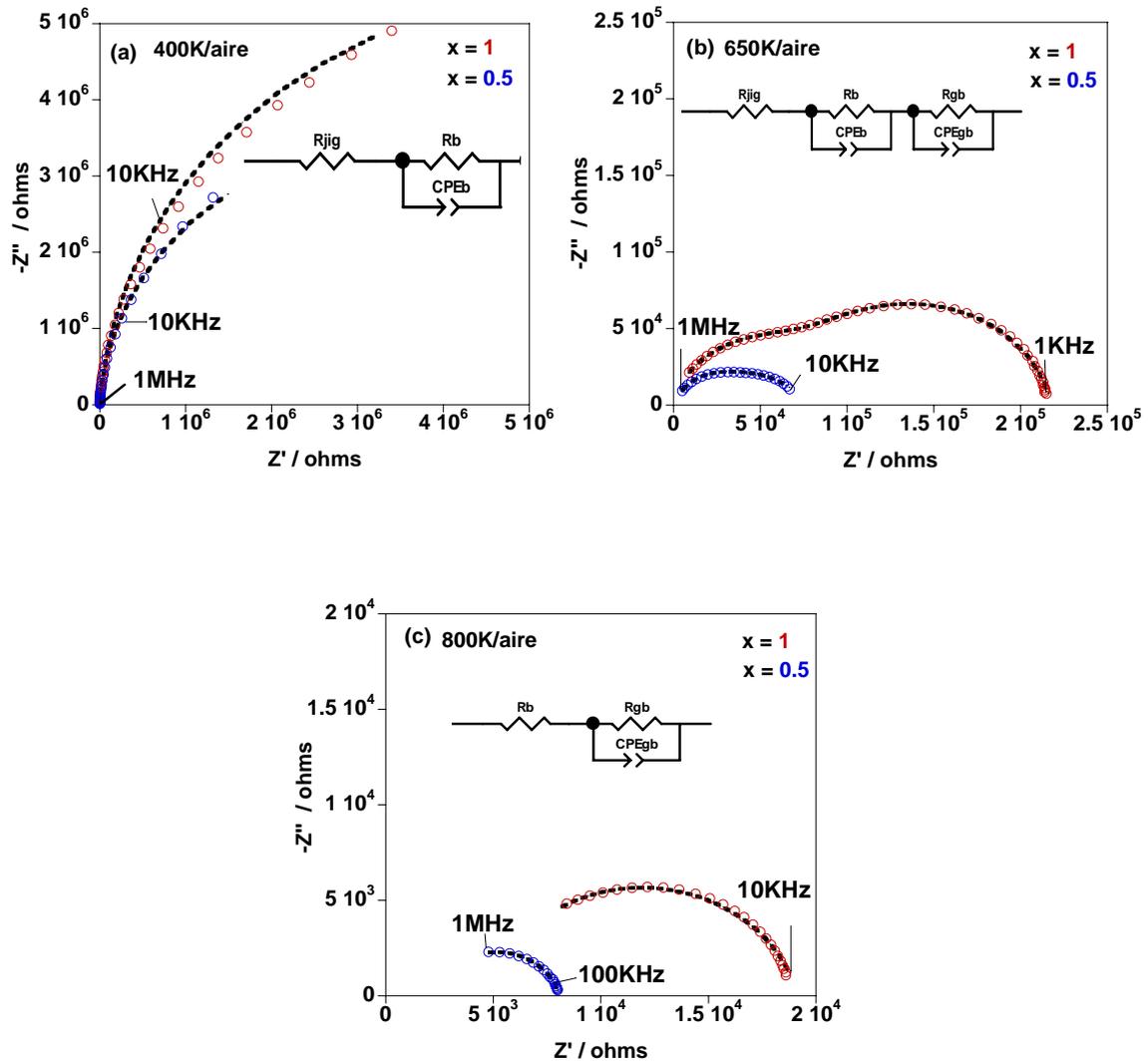


Fig. 5.28. Espectros de impedancia representativos para las muestras sinterizadas a 1423 K preparadas al aire $\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_6$ (\circ) y $\text{MnNb}_1\text{Ta}_1\text{O}_6$ (\circ) a temperaturas de ensayo de 400 K (a), 600 K (b) y 800 K (c). En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los diagramas de Nyquist.

Para las muestras con composición $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ $x=1.25, 1.5, 1.75$ y 2 , no fue posible separar ambas contribuciones debido a que en estos casos la resistencia del interior de grano parece ser mucho mayor que la del borde de grano, dominando el proceso resistivo global. De esta forma, el proceso a más baja frecuencia, debido al borde de grano, queda ocultado por el primero (veáse Fig 5.29).

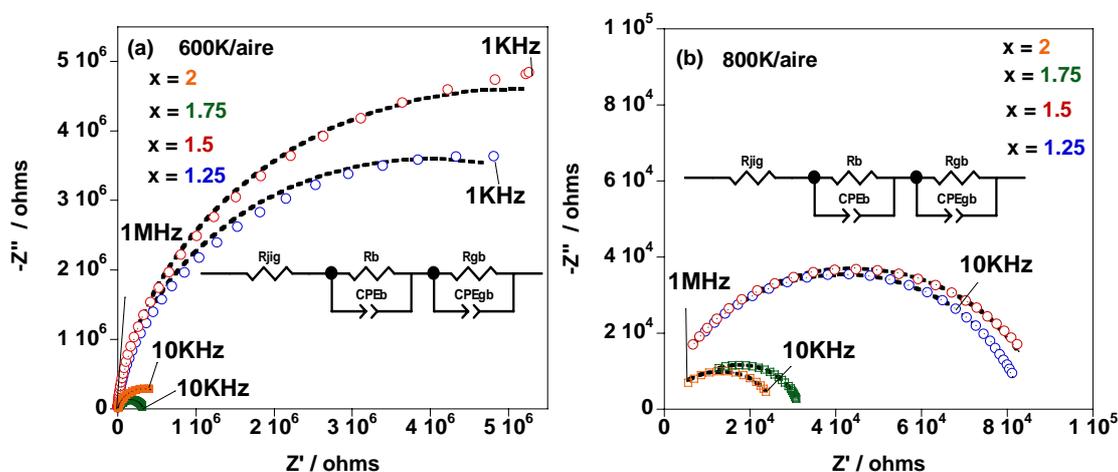


Fig. 5.29. Espectros de impedancia representativos para las muestras sinterizadas a 1423 K preparadas al aire, $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ ($x=1.25$ (○), 1.5 (◐), 1.75 (◑) y 2 (◒) a temperaturas de ensayo de 600 K (a) y 800 K (b). En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los diagramas de Nyquist.

En la Fig. 5.30 se muestran las representaciones de Arrhenius de $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ para $x=0$ (a), $x=1$ (b) y (c) $x=1.25, 1.5, 1.75$ y 2 , obtenidas en aire, en las que se puede observar la dependencia de la conductividad con la temperatura para el interior, la frontera de grano así como también el total del material. Como se puede ver, ambas contribuciones presentan una dependencia lineal con el inverso de la temperatura, por lo que se pueden obtener valores para las energías de activación de ambos procesos como valor derivado de la pendiente de dicha recta.

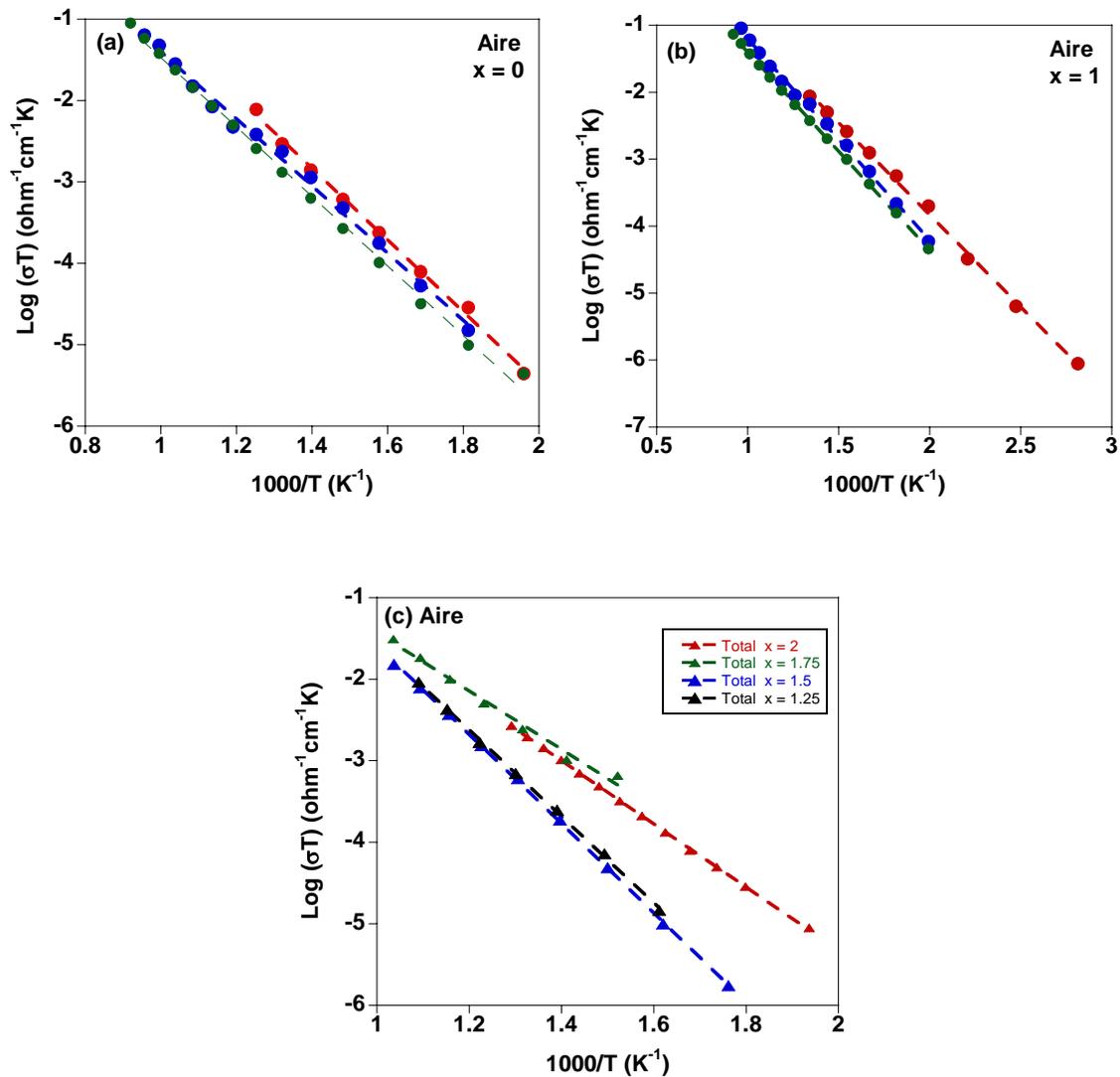


Fig. 5.30. Representación de Arrhenius para la conductividad total (\bullet), de interior (\blacklozenge) y de frontera de grano (\blacktriangle) para las muestras $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ medidas en aire con $x=0$ (a), $x=1$ (b) y $x=1.25$ (\blacktriangle), 1.5 (\blacktriangle), 1.75 (\blacktriangle) y 2 (\blacktriangle) (c), en función del inverso de la temperatura.

Así, por ejemplo (veáse Fig. 5.30a) para MnNb_2O_6 la energía de activación de la conductividad del interior de grano es de 0.9 eV, muy similar a la encontrada para la conductividad de la frontera de grano que es de 0.8 eV. Para el intervalo medido de temperaturas (1100-400 K), la conductividad de la frontera de grano es menor que la del interior, por lo que es el proceso limitante, si bien ambas contribuciones presentan valores muy similares pues no difieren ni siquiera en un orden magnitud.

Para las composiciones de $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ con ($1.25 \leq x \leq 2$), se muestran solamente los diagramas de Arrhenius correspondientes a la conductividad total, dado que tal y como se ha dicho, no fue posible separar ambas contribuciones (Fig. 5.30c). De esta representación parece deducirse que a bajas temperaturas la conductividad es menor para las muestras con más alto contenido en tántalo. No obstante a alta temperatura no parece haber una tendencia clara como pondremos de manifiesto en la Tabla que se presenta a continuación.

En la Tabla 5.13 se recogen los valores más representativos relacionados con los procesos de conductividad de cada uno de los materiales comentados: conductividad ($^{1073K}\sigma$), capacidad (C) y energía de activación (Ea) obtenidos después del ajuste con circuitos equivalentes para las contribuciones de interior (“bulk”, B) y frontera de grano (“grain boundary”, GB) para todas las composiciones de la serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) en las que fue posible determinar los parámetros incluidos en la misma.

Tabla 5.13. Parámetros para las contribuciones de Interior (B) y frontera de grano (GB) para la serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) a 1073 K.						
Composición Nominal ($0 \leq x \leq 1$)	$^{1073K}\sigma_B$	C_B	Ea(B)	$^{1073K}\sigma_{GB}$	C_{GB}	Ea(GB)
$MnNb_2O_6$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	0.9	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-11}$	0.8
$MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_6$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-12}$	0.9	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	0.8
$MnNb_{1.5}Ta_{0.5}O_6$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-12}$	0.6	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	0.7
$MnNb_1Ta_1O_6$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	0.6	$9.3 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	0.6
Composición Nominal ($1.25 \leq x \leq 2$)	$^{1073K}\sigma_t$	Ea(t)				
$MnNb_{0.75}Ta_{1.25}O_6$	$5.8 \cdot 10^{-5}$	1.1				
$MnNb_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	$5.8 \cdot 10^{-5}$	1.1				
$MnNb_{0.25}Ta_{1.75}O_6$	$6.0 \cdot 10^{-5}$	0.7				
$MnTa_2O_6$	$6.1 \cdot 10^{-5}$	0.8				

Las unidades son: C ($F \cdot cm^{-1}$), σ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) y Ea (eV).

Existen algunas incongruencias en dichos datos, en particular en lo referente a la energía de activación de algunas muestras que sólo indican la dificultad de extraer valores realmente fiables de las dos contribuciones. No cabe duda de que los datos aquí presentados son mejorables lo que quizás exigiría:

1) la eliminación de la segunda fase, que aunque minoritaria crea incertidumbre. Esto no ha sido posible.

2) el aumento de la compacidad de las muestras y la obtención de valores comparables para evitar la posible dispersión de resultados. Aunque se ha intentado tampoco ha sido posible.

No obstante, dada que la magnitud de la conductividad en todos los casos es muy baja, incluso a alta temperatura (ver Tabla 5.13) no hemos creído conveniente dedicar muchos más esfuerzos a esta serie en la que la alta porosidad y la presencia de una fase secundaria introduce dudas razonables.

Así pues, de las medidas eléctricas realizadas en esta serie preparada en aire solo conviene que resaltemos un aspecto general e importante que queda reflejado en la Fig. 5.31. Se muestra que la variación de la conductividad total a una temperatura constante de 1073 K en función del contenido de tántalo para la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) es prácticamente nula, con valores muy bajos independientemente del contenido de tántalo ($^{1073\text{K}}\sigma \approx 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

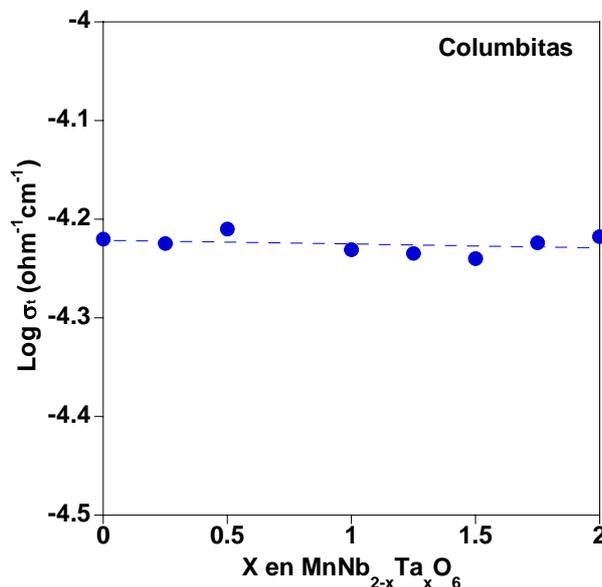


Fig. 5.31. Conductividad total de serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) en función del contenido en tántalo a 1073 K.

Estos resultados eran esperables dado que la sustitución aliovalente de Nb^{5+} por Ta^{5+} no introduce defectos que puedan influir en la conductividad. No obstante, una vez caracterizado someramente el comportamiento de esta serie -aunque persistan algunas incertidumbres- nos ayudará a comprender mejor las propiedades de los materiales preparados en condiciones reductoras (siguiente apartado) y muy especialmente el de los materiales sustituidos con Ti (siguiente Capítulo).

5.6.1.2. Comportamiento de la serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$)

Se estudió el efecto que la reducción de parte del Nb^{5+} (o Ta^{5+}) a Nb^{4+} (Ta^{4+}) de la serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) tiene sobre sus propiedades de conducción eléctrica.

No obstante, conviene recordar que las medidas de susceptibilidad magnética descritas en la Sección 5.5 pusieron de manifiesto la presencia de una pequeña cantidad de electrones deslocalizados como consecuencia de la reducción en las muestras ricas en niobio con una tendencia a la localización (formación de Nb^{4+}) a medida que aumenta el contenido en Ta. Aunque, por encima de una cantidad determinada de tántalo cercana a $x=1.5$, la reducción ya es prácticamente inexistente. En este caso particular la composición en oxígeno determinada es prácticamente la estequiométrica ($\text{MnNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{5.99}$).

En cualquier caso, veremos que la reducción conlleva un aumento importante en la conductividad si bien esta sigue permaneciendo muy baja lo que resulta de interés para intentar crear posteriormente por sustitución cantidades apreciables de vacantes que puedan producir conductividad iónica (Capítulo 6). En este sentido, dado que ya con la reducción se han introducido una pequeña cantidad de vacantes se intentará dilucidar las diferentes contribuciones a la conductividad total por parte de electrones/huecos o vacantes oxígeno.

A modo de ejemplo, en la Fig. 5.32 se representa la variación de la parte real de la impedancia, Z' , frente a la frecuencia para varios valores de temperatura entre 1033 y 333 K en sentido descendente para la composición $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_{5.982(1)}$. Como se observa, la resistencia disminuye conforme aumenta la temperatura, denotando un comportamiento típicamente semiconductor.

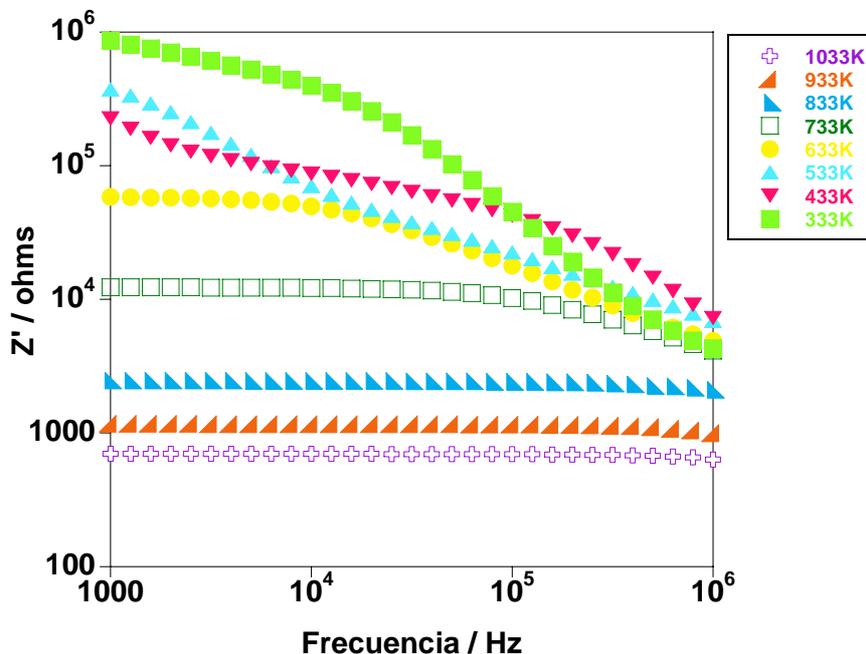


Fig. 5.32. Representación de la parte real de la impedancia frente a la frecuencia a distintas temperaturas para la muestra reducida $MnNb_{0.75}Ta_{1.25}O_{5.982(1)}$ en 5% H_2/Ar .

En el proceso de reducción en atmósfera de 5% H_2/Ar se consigue todavía menos compacidad que en aire, aunque en algunos casos, en función de las diferencias en las frecuencias de relajación es todavía posible separar las contribuciones a la conductividad total del interior de grano del material y las fronteras de grano, tal como se refleja en los siguientes diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z').

En la Fig. 5.33 se representan los diagramas de Nyquist obtenidos a diferentes temperaturas para $x=0$ y 0.5 . Por otro lado, en la Fig. 5.34, se presentan los correspondientes a $x=1.25$.

Las medidas se realizaron en atmósfera de 5% H_2/Ar y así por ejemplo, en los diagramas obtenidos a bajas temperaturas, como ocurre a 353 K (Fig. 5.33a), para $x=0$ aparece un semicírculo a alta frecuencia cuya capacidad, que no se ha podido determinar de forma muy precisa, se encuentran en torno 10^{-12} $\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$, orden de magnitud ligeramente alto para una contribución de interior de grano (“*bulk*”) [29], que se ha asignado a tal en función del resultado obtenido en las demás composiciones donde se puede determinar con mayor precisión; por otro lado se observa un semicírculo de baja frecuencia asignable a una contribución de la frontera de grano (“*grain boundary*”) cuya capacidad no ha podido ser determinada debido a su elevada resistencia pero se ha constatado su naturaleza mediante el análisis del comportamiento a más alta temperatura.

Así, a 413 K (Fig. 5.33b), se distinguen también claramente dos contribuciones, una de alta frecuencia cuya capacidad se encuentra en torno a 10^{-12} $\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$ y otra de baja frecuencia cuya capacidad se encuentra en torno a 10^{-10} $\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ambas contribuciones pueden entonces ser asignadas a un proceso de interior y frontera de grano respectivamente[29].

Por último, en los diagramas obtenidos a altas temperaturas, 613 K (Fig. 5.33c), aparece un semicírculo de baja frecuencia cuya capacidad se encuentran en torno a 10^{-11} $\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$, valor que pueden ser asignado como procedente de la contribución de frontera de grano [29]. Con un cierto error procedente de no haber considerado la capacidad del proceso que está presente a alta frecuencia. No obstante, a esta temperatura tan solo es posible estimar el valor de resistencia del interior de grano a partir del corte con el eje real.

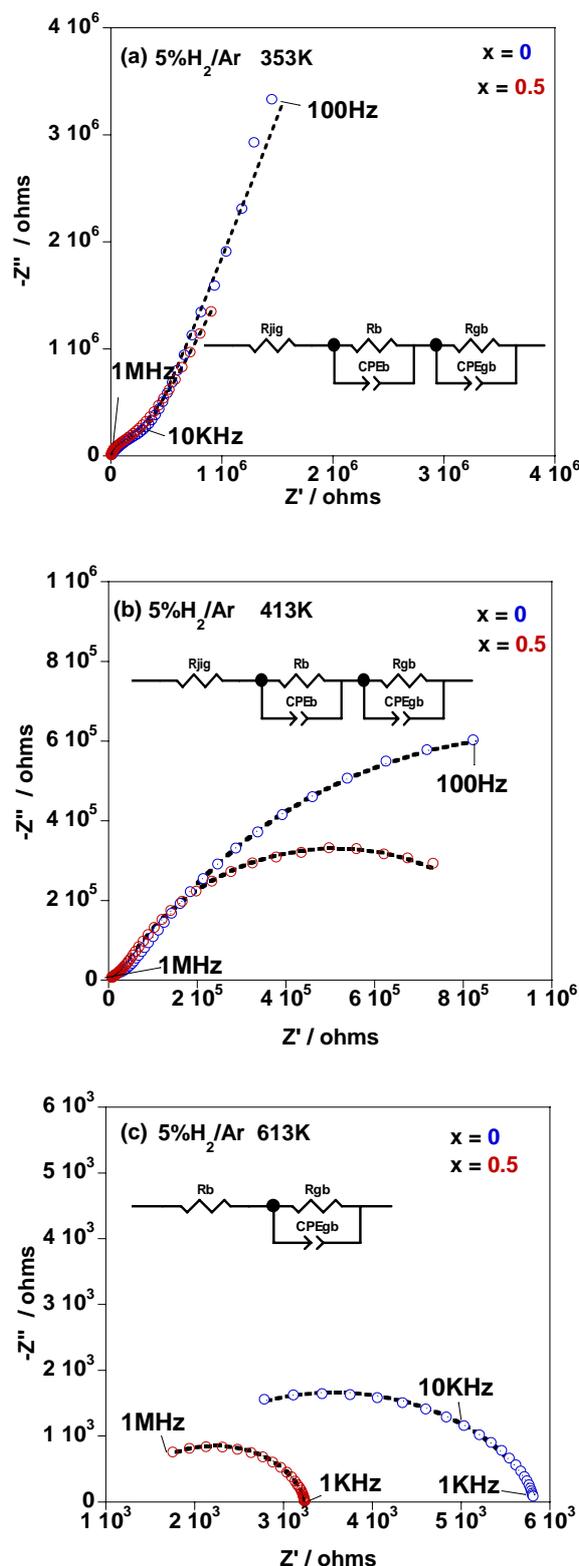


Fig. 5.33. Espectros de impedancia representativos para las muestras sinterizada a 1423 K en 5% H₂/Ar, $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ ($x=0$ (○) y 0.5 (◐)), (a) temperatura de ensayo 353 K, (b) 413 K y (c) 613 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los diagramas de Nyquist.

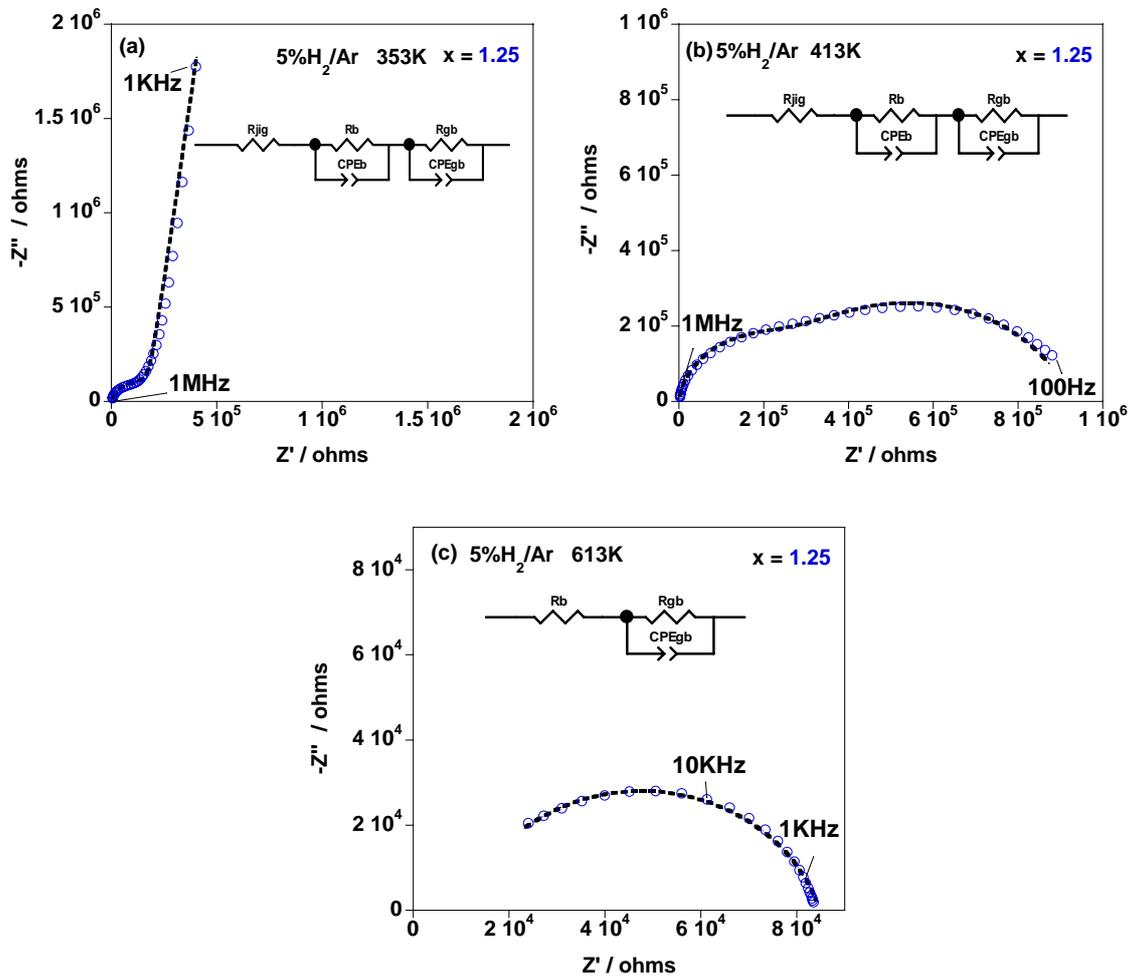


Fig. 5.34. Espectros de impedancia representativos para las muestras sinterizadas a 1423 K en 5% H_2/Ar , $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=1.25$ (\circ)), (a) temperatura de ensayo 353 K, (b) 413 K y (c) 613 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los diagramas de Nyquist.

En la Fig. 5.35 se muestran solamente las representaciones de Arrhenius de $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ para $x=0$ (a), $x=0.5$ (b) y (c) $x=1.25$, obtenidas en 5% H_2/Ar , en las que se puede observar la dependencia lineal de la conductividad con el inverso de la temperatura para el interior, la frontera de grano así como también para la conductividad total del material. Para las composiciones $x=0.25$, $x=1$ y $x=1.5$ no se muestran los diagramas de Arrhenius correspondientes debido a que no son fiables. Por encima de $x=1.5$, no fue posible reducir las muestras, como se ha dicho anteriormente, por lo que no se presentarán resultados de dichas muestras, ya que no cambian la conductividad.

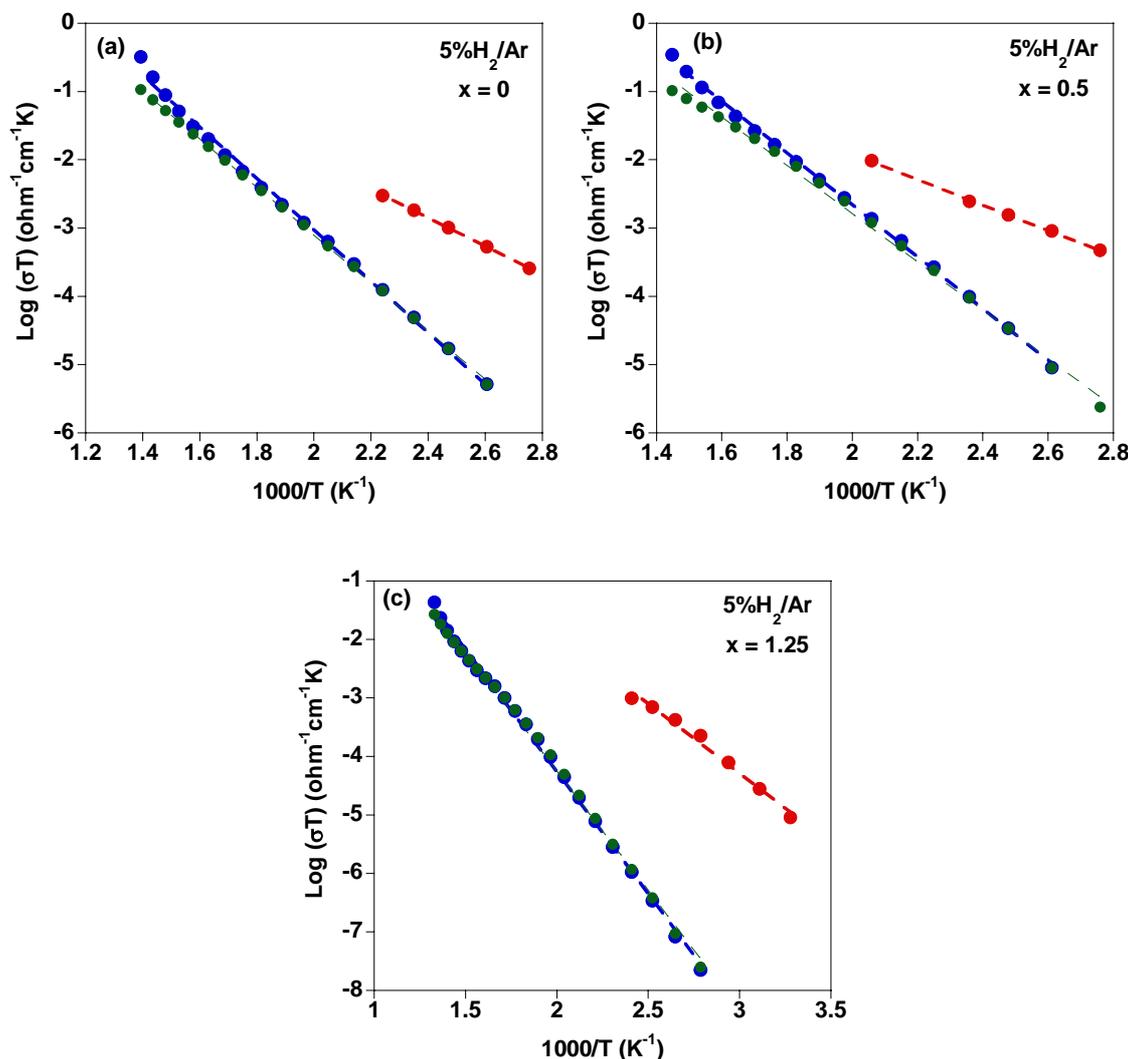


Fig. 5.35. Representación de Arrhenius para la conductividad total (●), de interior (●) y de frontera de grano (●) para las muestras $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ medidas en 5% H_2/Ar con $x=0$ (a), $x=0.5$ (b) y (c) $x=1.25$, en función del inverso de la temperatura.

Así, de las pendientes procedentes de los ajustes de dichos datos a una recta se obtienen los valores de la energía de activación para el proceso de conducción; por ejemplo (véase Fig. 5.35c) para $MnNb_{0.75}Ta_{1.25}O_{6-\delta}$ la energía de activación de la conductividad del interior de grano es de 0.5 eV, mientras que para la conductividad de la frontera de grano es de 0.8 eV. Para el rango medido de temperaturas (1100 - 353 K), la conductividad de la frontera de grano es ahora, y a diferencia de la serie preparada en aire, significativamente menor que la del interior, por lo que ahora es claramente el proceso limitante.

Al igual que en el caso de las muestras preparadas en aire se ha podido asignar los valores de capacidad a los diferentes procesos de interior y frontera de grano para la serie deficiente en oxígeno $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ con $x=0, 0.5$ y 1.25 . En la Tabla 5.14 se recogen los correspondientes valores de C_B (Interior) y C_{GB} (frontera de grano) obtenidos del ajuste de cada uno de los diagramas de Nyquist para la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.5$ y 1.25) preparada en 5% H_2/Ar a temperatura de ensayo de 353, 413 y 613 K.

Tabla 5.14. Valores de C_B y C_{GB} para la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.5$ y 1.25) a temperatura de ensayo de 353, 413 y 613 K.						
Composición Nominal	$^{353\text{K}}C_B$	$^{353\text{K}}C_{GB}$	$^{413\text{K}}C_B$	$^{413\text{K}}C_{GB}$	$^{613\text{K}}C_B$	$^{613\text{K}}C_{GB}$
$\text{MnNb}_2\text{O}_{5.973}$	$9.9 \cdot 10^{-12}$	----	$8.5 \cdot 10^{-12}$	$2.1 \cdot 10^{-10}$	----	$3.4 \cdot 10^{-11}$
$\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{5.971}$	$7.3 \cdot 10^{-12}$	----	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	----	$5.4 \cdot 10^{-11}$
$\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_{5.982}$	$3.2 \cdot 10^{-12}$	----	$2.9 \cdot 10^{-12}$	$4.4 \cdot 10^{-11}$	----	$2.3 \cdot 10^{-11}$
Las unidades de C vienen dadas en ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$).						

En la Tabla 5.15 se recogen los valores de los parámetros de conductividad ($^{1073\text{K}}\sigma$), capacidad (C) y energía de activación (E_a) obtenidos después del ajuste con circuitos equivalentes para las contribuciones del interior (“*bulk*”, B) y frontera de grano (“*grain Boundary*”, GB) para las composiciones de la serie con deficiencia de oxígenos $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.5$ y 1.25). Se observa que la conductividad del interior de grano a una temperatura constante de 1073 K para cada uno de los materiales comentados exhibe un valor constante ($^{1073\text{K}}\sigma_B \approx 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), independientemente del contenido de tántalo.

Tabla 5.15. Parámetros para las contribuciones de interior (B) y frontera de grano (GB) para la serie $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ ($x=0, 0.5$ y 1.25) a 1073 K.

Composición Nominal	$^{1073K}\sigma_B$	C_B	$E_a(B)$	$^{1073K}\sigma_{GB}$	C_{GB}	$E_a(GB)$
$MnNb_2O_{5.973}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-12}$	0.4	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-10}$	0.7
$MnNb_{1.5}Ta_{0.5}O_{5.971}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-12}$	0.4	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$8.4 \cdot 10^{-11}$	0.8
$MnNb_{0.75}Ta_{1.25}O_{5.982}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-12}$	0.5	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	0.8

Las unidades son: C ($F \cdot cm^{-1}$), σ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) y E_a (eV).

5.6.1.3. Conductividad total

A modo de comparación, en la Fig. 5.36 se muestran las representaciones tipo Arrhenius en las que se puede observar la dependencia lineal de la conductividad total con el inverso de la temperatura de las muestras preparadas y medidas en aire y en 5% H_2/Ar . Como se puede apreciar, para aquellas composiciones mencionadas en las que existe una cantidad de Nb apreciable la reducción en atmósfera de 5% H_2/Ar provoca un aumento importante en la conductividad eléctrica de varios órdenes de magnitud mayor que las muestras preparadas en aire. Parece probable que este aumento se deba a la reducción parcial del Nb^{5+} a Nb^{4+} acompañado de la consiguiente formación de vacantes oxígeno. No obstante, la conductividad sigue presentado valores pequeños, del orden de $10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 1073 K, lo que resulta de interés para intentar crear posteriormente por sustitución aliovalente con Ti^{4+} cantidades apreciables de vacantes que puedan producir conductividad iónica (este aspecto será tratado en el Capítulo 6).

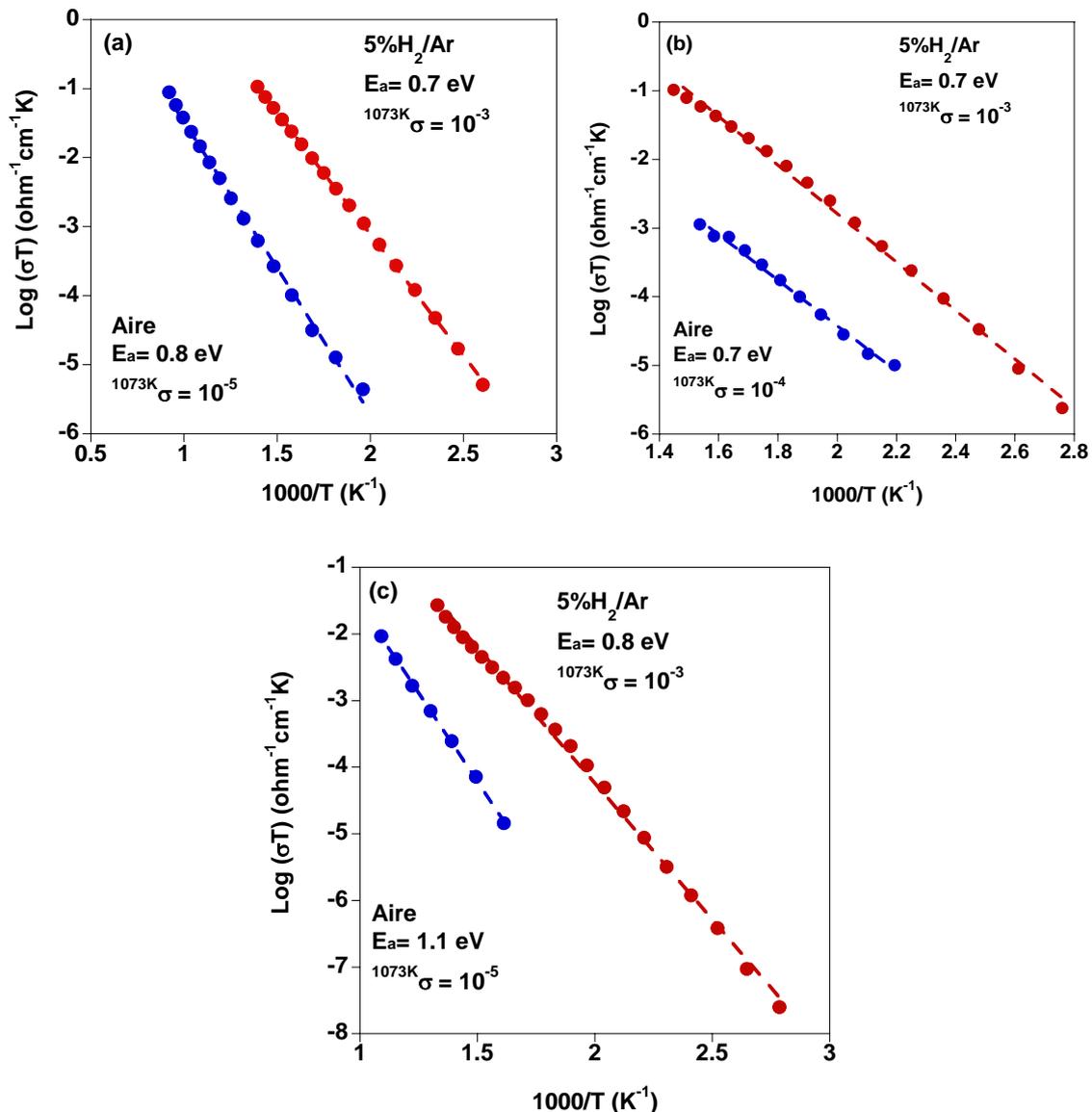


Fig. 5.36. Representación de Arrhenius para la conductividad total (B+GB) para las muestras $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ medidas en aire (\bullet) y reducidas en 5% H_2/Ar (\bullet) con $x=0$ (a), 0.5 (b) y 1.25 (c) en función del inverso de la temperatura.

De las pendientes procedentes de los ajustes de estos datos a una recta se obtienen los valores de energía de activación para el proceso de conducción. Así, por ejemplo en el caso del material estequiométrico $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_6$ la energía de activación de la conductividad total es de 1.1 eV mientras que para el material deficiente en oxígenos $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25}\text{O}_{5.982(1)}$ es 0.8 eV; por tanto, el aumento de la conductividad total en los materiales deficientes en oxígenos se pueden deber tanto a la presencia de Nb^{4+} como al aumento de las vacantes de oxígeno originadas ambas por la reducción en 5% H_2/Ar .

5.6.2. Conductividad en función de la presión parcial de oxígeno

Para completar el estudio de las propiedades de transporte se analizaron las variaciones en la conductividad de la muestra con composición $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ sometido a distintas presiones parciales de oxígeno, $p\text{O}_2$.

Las medidas de conductividad vs. $p\text{O}_2$ se llevaron a cabo en el dispositivo descrito en el Capítulo 3. Para ello, las pastillas del material oxidado de diámetro de 13 mm fueron calentadas hasta 1173 K, para posteriormente ser sometidas al proceso de reducción (flujo de 5% H_2/Ar) siendo la duración total del tiempo de medida superior a 24 h con objeto de conseguir la homogeneidad del producto reducido (veáse Fig. 5.37). El dispositivo de medida permite ir monitorizando la variación de la conductividad en función de la $p\text{O}_2$ y, por tanto, el grado de reducción. Una vez que el sistema se considera en equilibrio se corta el flujo de gas, para que comience la oxidación de la muestra a estudiar, tal como se recoge en la Fig. 5.38.

En la Fig. 5.37 se muestra la evolución de la conductividad y de la $p\text{O}_2$ frente al tiempo durante el proceso de reducción de la muestra a 1173 K desde que se inicia el flujo de H_2/Ar hasta que se considera estabilizado. Se observa que, tras las más de 24 h de duración del tratamiento de reducción se ha alcanzado un equilibrio en el valor de la conductividad, que en vista de los resultados obtenidos que se presentan más adelante, puede considerarse aceptable. La cinética de reducción de la muestra está limitada por dos factores: por una parte la difusión del gas dentro de la pastilla, lo cual se facilita mediante el uso de pastillas no muy densas, y la difusión a nivel microestructural de los iones de oxígeno hacia la superficie del grano, la cual dependerá fundamentalmente del tipo de estructura del material, la movilidad iónica, tamaño de partícula y la temperatura.

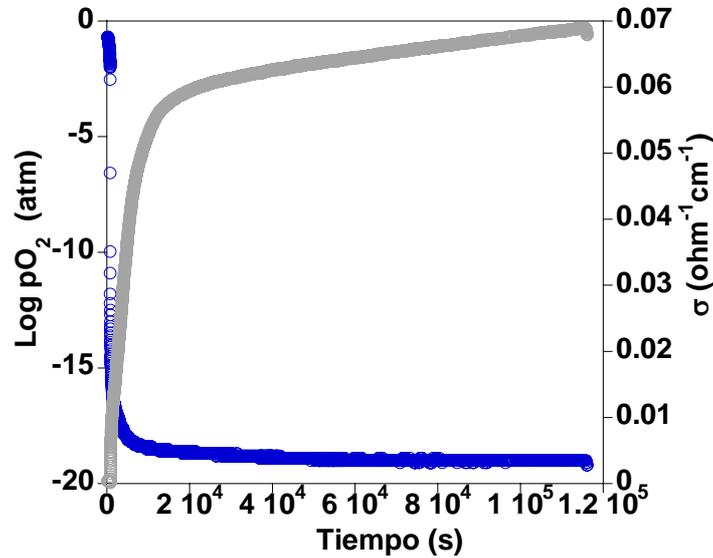


Fig. 5.37. Evolución de la conductividad (σ , ●) y la $p\text{O}_2$ (●) en función del tiempo a 1173 K para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$, proceso de reducción previo al experimento de oxidación hasta alcanzar el equilibrio.

En la Fig. 5.38 se muestra la evolución de la conductividad DC en función de la $p\text{O}_2$ durante el proceso de oxidación para la muestra con composición $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$.

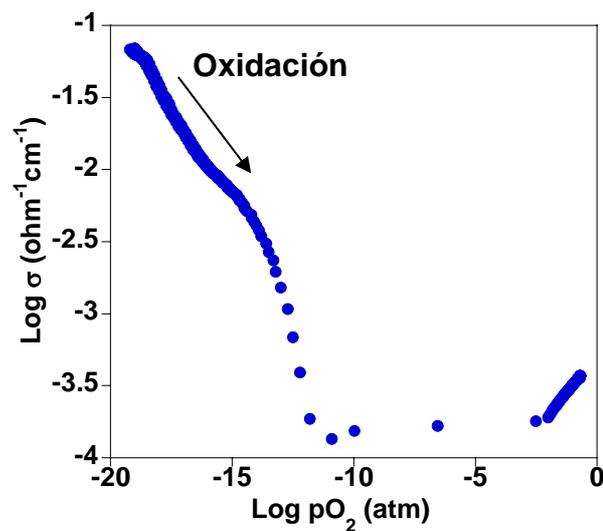
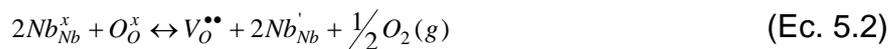


Fig. 5.38. Evolución de la conductividad DC en función de la $p\text{O}_2$ a 1173K durante el proceso de oxidación para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$.

A bajas presiones de oxígeno (condiciones muy reductoras), el comportamiento del material se puede explicar como el de un conductor electrónico de *tipo-n* (conductor por electrones), es decir, la conductividad del material aumenta conforme disminuye la presión parcial de oxígeno, en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno, desde $\log(pO_2) = -19.35$ hasta probablemente $\log(pO_2) = -5$, si se considera la extrapolación del comportamiento *tipo-n* hasta ese valor de pO_2 . Dicho comportamiento es debido a la reducción parcial del Nb^{5+} o Ta^{4+} presente en el material a Nb^{4+} o Ta^{4+} respectivamente. No obstante, dada la dificultad que parecen experimentar la muestras con bajo contenido en Nb (ver Tabla 5.11) para ser reducidas nos inclinamos por la primera posibilidad. No obstante, para ser más preciso conviene recordar que los experimentos de susceptibilidad magnética indicaron que la reducción produce más bien electrones deslocalizados. Por lo tanto, en las siguientes ecuaciones que describen el equilibrio de defectos que tiene lugar al cambiar la presión parcial de oxígeno, la concentración de portadores Nb^{4+} puede ser sustituida por la de electrones libres. Así pues, se llega a la siguiente ecuación de equilibrio de reducción:



Según la notación de Kröger-Vink [30, 31], Nb_{Nb}^x representa el Nb^{5+} en posición de la red, Nb_{Nb}' los átomos de niobio reducidos a Nb^{4+} , O_O^x los átomos de oxígeno de la red y $V_O^{\bullet\bullet}$ las vacantes de oxígeno. A la Ec. 5.2 le corresponde la siguiente constante de equilibrio de reducción:

$$K_R = \frac{|V_O^{\bullet\bullet}| \cdot |Nb_{Nb}'|^2 \cdot p_{O_2}^{1/2}}{|Nb_{Nb}^x|^2 \cdot |O_O^x|} \quad (\text{Ec. 5.3})$$

En dicho equilibrio de la Ec. 5.3, tanto la cantidad de Nb^{5+} como la de oxígeno de la red se pueden considerar constantes por ser mucho mayores que la cantidad de Nb^{4+} y vacantes de oxígeno formadas. Por eso, en la (Ec. 5.3) los términos $|\text{Nb}_{\text{Nb}}^x|$ y $|\text{O}_{\text{O}}^x|$ se pueden incluir dentro de la constante K. Además, la cantidad de vacantes de oxígeno formadas durante la reducción, $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, es el doble que la cantidad de Nb^{4+} formado, Nb'_{Nb} , por lo que de la (Ec. 5.3) se puede extraer que la dependencia de la concentración de Nb^{4+} es:

$$\text{Nb}'_{\text{Nb}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que la conductividad electrónica es proporcional a la concentración de electrones n , a la carga del electrón e y su movilidad μ_e :

$$\sigma = n e \mu_e \quad (\text{Ec. 5.5})$$

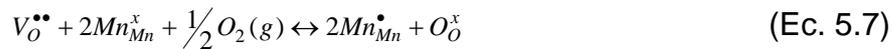
se llega a la siguiente expresión que relaciona la conductividad electrónica con la presión parcial de oxígeno, después de combinar las ecuaciones (Ec. 5.4) y (Ec. 5.5):

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (\text{Ec. 5.6})$$

de donde se deduce que la conductividad electrónica *tipo-n* debería seguir una ley de potencias de la forma $(p_{\text{O}_2})^{-1/6}$. Como se observa en la Fig. 5.39a, los datos experimentales de la curva del $\log \sigma$ en función de la p_{O_2} a 1173 K se pueden ajustar a una recta de pendiente negativa con un valor más próximo a $-1/4$ que a $-1/6$, valor este último esperado según el equilibrio de reducción de la (Ec. 5.2).

No encontramos ninguna explicación a este valor experimental tan alto de la pendiente puesto que la posibilidad de que las vacantes extrínsecas sean muchos más grandes que las creadas durante la reducción (intrínsecas), situación que llevaría a un valor de pendiente de $-1/4$, no tiene sentido en nuestro caso, dado que la sustitución de Nb^{5+} por Ta^{5+} no debe crear en ningún caso vacantes adicionales. Es posible que el sistema no esté alcanzando el equilibrio en este rango de pO_2 .

Por otro lado, a elevadas presiones parciales de oxígeno, la conductividad es de *tipo-p* y presenta una dependencia de $(pO_2)^{+1/4}$, valor que concuerda con la oxidación de parte del Mn^{2+} a Mn^{3+} . Esto hace que se produzcan huecos de acuerdo a la siguiente ecuación de equilibrio de oxidación:



Según la notación de Kröger-Vink [30, 31], $V_O^{\bullet\bullet}$ representa las vacantes de oxígeno, Mn_{Mn}^x los átomos de Mn^{2+} de la red, Mn_{Mn}^{\bullet} los átomos de manganeso oxidados a Mn^{3+} y O_O^x los átomos de oxígeno de la red. A la Ec. 5.7 le corresponde la siguiente constante de equilibrio de oxidación:

$$K_{ox} = \frac{|Mn_{Mn}^{\bullet}|^2 \cdot |O_O^x|}{|V_O^{\bullet\bullet}| \cdot |Mn_{Mn}^x|^2 \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad (\text{Ec. 5.8})$$

En el equilibrio de la (Ec. 5.8), tanto la cantidad de Mn^{2+} como la de oxígenos de la red y las vacantes de oxígeno se pueden considerar constantes por ser mucho mayores que la cantidad de Mn^{3+} . Por tanto, los términos $|Mn_{Mn}^x|$, $|O_O^x|$ y $|V_O^{\bullet\bullet}|$ se pueden incluir dentro de la constante K, y se puede extraer que la concentración de Mn_{Mn}^{\bullet} en el material con la presión parcial de oxígeno es proporcional a:

$$Mn_{Mn}^{\bullet} \propto p_{O_2}^{+1/4} \quad (\text{Ec. 5.9})$$

Es decir, la cantidad de portadores de carga, en este caso huecos p , aumenta conforme aumenta la presión parcial de oxígeno con la dependencia de (Ec. 5.9), y por tanto, la conductividad tiene esa misma dependencia. Como se observa en la Fig. 5.45b, los datos experimentales de la curva del $\log \sigma$ en función de la p_{O_2} a 1173 K se pueden ajustar a una recta de pendiente positiva y su valor es de $+1/4$, valor de conductividad de *tipo-p* esperado según el equilibrio de oxidación de la (Ec. 5.7).

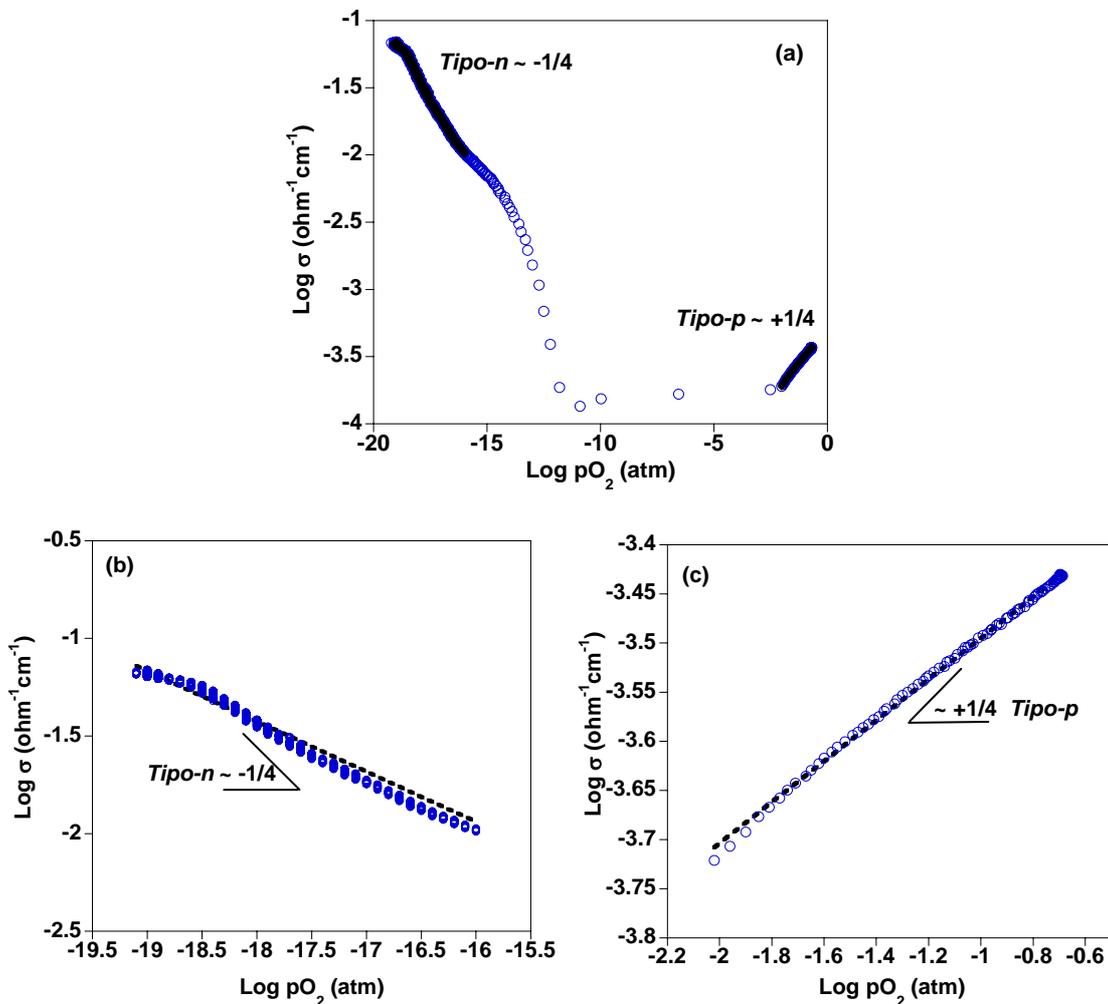


Fig. 5.39. (a) Dependencia de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno para $MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_6$ a 1173 K. Ajuste de los puntos de equilibrio a una recta de la conductividad total con la presión parcial de oxígeno para $MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_6$ a 1173 K (b) en condiciones muy reductoras y (c) en condiciones de equilibrio de oxígeno.

Cabe destacar que las muestras sometidas a varios ciclos de oxidación-reducción según estas medidas fueron estudiadas posteriormente mediante difracción de rayos-X con el resultado de que los difractogramas obtenidos no mostraron variaciones frente a los iniciales, por lo que se puede descartar cualquier tipo de degradación en el material debida a la formación de segundas fases y el material se puede considerar estable.

5.7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados presentados en este Capítulo, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Se han obtenido por primera vez los compuestos con estructura columbita de las disoluciones sólidas $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) preparados en aire y sus análogos reducidos $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) en 5% H_2/Ar mediante dos métodos de síntesis: por vía cerámica y por Pechini. Con este último método, no se consiguió mejorar la pureza de las fases obtenidas.
- El grado de sinterización alcanzado no es muy alto, mostrando las pastillas una importante porosidad. Esto es aplicable tanto a las muestras preparadas al aire (en torno al 80%) como a las preparadas en condiciones reductoras donde la porosidad es aún mayor (70%).
- El estudio realizado mediante SAED indica que el grupo Pcan no es el adecuado para describir la simetría de estas columbitas preparadas en aire (situación análoga a la que se presentó en el Capítulo 4) y en 5% H_2/Ar . Las simetrías más probables serían: $\text{Pmc}2_1$ (nº. 26), $\text{Pma}2$ (nº. 28) o Pmma (nº. 51). Además, el proceso de reducción en algunos cristales de la muestra MnNb_2O_6 provoca un cierto orden adicional, no observado por DRX de modo que se observa una superestructura de orden dos a lo largo del eje b, siendo ahora necesario el uso de una supercelda $a \times 2b \times c$ (con a, b y c los parámetros de la columbita).

- Las medidas de susceptibilidad magnética pusieron de manifiesto la presencia de una pequeña cantidad de electrones deslocalizados como consecuencia de la reducción en las muestras ricas en Nb con una tendencia a la localización (formación de Nb^{4+}) a medida que aumenta el contenido en Ta.
- La variación de la conductividad total a una temperatura constante de 1073 K en función del contenido de Ta para la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$) es prácticamente nula, con valores muy bajos independientemente del contenido de Ta ($^{1073\text{K}}\sigma \approx 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- La presencia de Ta induce una estabilidad mayor ante la reducción en 5% H_2/Ar , lo que estaría relacionado con la mayor dificultad de reducir Ta^{5+} respecto a Nb^{5+} . Así pues, sólo es posible crear cierta cantidad de vacantes de oxígeno debido a la parcial reducción de Nb^{5+} a Nb^{4+} para los casos de $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ con $x \leq 1.5$ como demostraron los análisis termogravimétricos ($\delta \sim 0.03$). Por encima de una cantidad determinada de Ta cercana a $x=1.5$, la reducción ya es prácticamente inexistente.
- Para aquellas composiciones mencionadas en las que existe una cantidad de Nb apreciable la reducción en atmósfera de 5% H_2/Ar provoca un aumento importante en la conductividad eléctrica de varios órdenes de magnitud, debido a la reducción parcial del Nb^{5+} a Nb^{4+} acompañado de la consiguiente formación de vacantes oxígeno. No obstante, la conductividad sigue presentado valores pequeños ($^{1073\text{K}}\sigma \approx 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

- Dicha conductividad eléctrica es de carácter electrónico, como quedó de manifiesto en las medidas de la variación de la conductividad en función de la $p\text{O}_2$. Así, el comportamiento eléctrico del material reducido, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$, es el de un semiconductor *tipo-n* en un amplio rango de $p\text{O}_2$ con salto de electrones (“electron hopping”) entre átomos de Nb para altos contenido en Ta como mecanismo principal de conducción; si bien la presencia de Mn^{3+} a altos $p\text{O}_2$ introduce un dominio de *tipo-p* en los portadores de carga.
- No se ha podido detectar la existencia de conductividad iónica dado que la cantidad de vacantes oxígeno es muy pequeña, en torno a 0.03 átomos de oxígeno por fórmula. No obstante, puesto que se dispone de óxidos con muy baja conductividad electrónica se plantea la posibilidad de mejorar la conductividad, introduciendo un dominio iónico, mediante sustitución aliovalente con Ti^{4+} en la serie $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$). Este aspecto es tratado en el Capítulo siguiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Weitzel, Z. Anorg. Allg. Chem., 380 (1971) 119-&.
- [2] E.H. Nickel, J.F. Rowland, R.C. McAdam, Can Mineral., 7 (1963) 390.
- [3] M.P. Pechini, US. Patent 330697, (1967).
- [4] O.V. Nielsen, B. Lebech, F.K. Larsen, L.M. Holmes, A.A. Ballman, J. Phys. C: Solid State Phys., 9 (1976) 2401-2411.
- [5] M.A. Wise, A.C. Turnock, P. Cerný, N. Jb. Miner. Mh., 8 (1985) 372-378.
- [6] S.A. Gorzhetskaya, L.A. Grekulova, G.A. Sidorenko, Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R., 173 (1966) 104-107.
- [7] A.I. Komkov, Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R., 195 (1970).
- [8] J. Moreau, G. Tramasure, Ann. Soc. Géol. Belg., 88 (1965) B781-B390.
- [9] C. Roob, G. McCarthy, JCPDS Grant-in Aid report., (1980).
- [10] H. Schröcke, N.Jb.Mineral. Anh., 106 (1966) 1-54.
- [11] A.C. Turnock, Can. Miner., 8 (1996).
- [12] H. Weitzel, Zeitschrift Fur Kristallographie., 144 (1976) 238-258.
- [13] K. Brandt, Arki Kemi. Mineral. Geol., 17a (1943) 1-8.
- [14] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A., 32 (1976) 751-767.
- [15] S.A.G. Housecroft C E., ISBN: 0130-39913-2 (2005) 298.
- [16] J. Canales-Vázquez, J.C. Ruiz-Morales, J.T.S. Irvine, W. Zhou, J.Electrochem. Soc., 152 (2005) A1458.
- [17] D.R. Kudrak, M.J. Sienko, Inorg. Chem., 6 (1967) 880-884.
- [18] D. Pérez-Coll, E. Sánchez-López, G.C. Mather, Solid State Ionics., 181 (2010) 1033-1042.
- [19] T. Hahn, The International Union of Crystallography and Kluwer Academic Publishers., A: space Group Symmetry. (1996).
- [20] V.M. Chumarev, V.P. Mar'evich, A.A. Pankratov, Inorg. Mater., 39 (2003) 285-290.
- [21] F. García-Alvarado, A. Orera, J. Canales-Vazquez, J.T.S. Irvine, Chem. Mater., 18 (2006) 3827-3834.
- [22] W. Scharf, H. Weitzel, I. Yaeger, I. Maartense, B.M. Wanklyn, Journal of Magnetism and Magnetic Materials., 13 121-124.
- [23] F.E. Mabbs, D.J. Machin, Chapman and Hall, London., (1973).
- [24] R.L. Carlin, Springer-Verlag, Heidelberg., (1986).
- [25] J. Xu, T. Emge, K.V. Ramanujachary, P. Höhn, M. Greenblatt, Journal of Solid State Chemistry., 125 (1996) 192-199.
- [26] J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, International Journal of Hydrogen Energy., 28 (2003) 651-655.
- [27] D.J.M. F. E. Mabbs, Chapman and Hall, London, (1973).
- [28] R.L. Carlin, A.J. Van Duyneveldt, Springer, Berlin Heidelberg, New York., (1977).
- [29] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Adv. Mater., 2 (1990) 132-138.
- [30] F.A. Kröger, H. J. Solid State Physics., 3 (1956) 3.
- [31] F.A. Kröger, North-Holland Publishing, Amsterdam., (1964).

CAPÍTULO 6

6. $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y \leq 0.30$ con $x \geq y$)

En el capítulo anterior hemos demostrado que el sistema $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) presenta conductividades electrónicas muy bajas y que la reducción de Nb^{5+} induce un cambio de varios ordenes de magnitud si bien la conductividad a 1073 K permanece siempre en valores bajos (cerca de $10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Así pues, la introducción de vacantes oxígeno por sustitución aliovalente es tratado en este capítulo con ánimo de inducir conductividad iónica en estos pobres conductores electrónicos. En este capítulo se aborda el estudio de materiales con fórmula general $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$, donde ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y \leq 0.30$ con $x \geq y$) [1], prestando mayor atención a la composición $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_6$, con $y \leq 0.25$.

Inicialmente se planteo el estudio del efecto que tiene en las propiedades eléctricas la sustitución parcial de Ta^{5+} en $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ por un metal de transición con radio iónico similar en un entorno octaédrico, como es el caso del Ti^{4+} , pero con distinta carga ($r(\text{Ta}^{5+})=r(\text{Nb}^{5+})=0.64 \text{ \AA}$, $r(\text{Ti}^{4+})=0.605 \text{ \AA}$) [2]. En algún caso dado que el margen de sustitución de Ti ha sido más amplio de lo esperado se ha sustituido también parte del niobio. En caso de haberse observado conductividad iónica apreciable el estudio hubiera sido extendido a composiciones más ricas en Ta, y por tanto más difíciles de ser reducidas en el entorno de trabajo de una pila de combustible. No obstante, a la vista de los resultados obtenidos esta última parte no fue finalmente abordada en detalle.

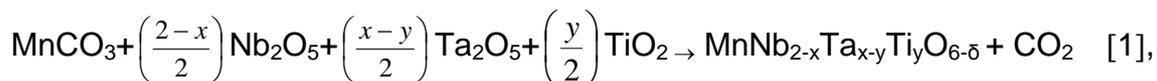
En este capítulo se aborda primero la síntesis y caracterización estructural de los compuestos de composición nominal $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$, donde ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y \leq 0.30$ con $x \geq y$) [1] y finalmente se realiza la caracterización eléctrica de esta serie. El principal efecto que se pretende conseguir con esta sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} en las columbitas estudiadas es obtener un mayor número de vacantes aniónicas y por tanto, una posible conducción de carácter mixto electrónico-iónico. Para ello, se ha llevado a cabo una detallada caracterización eléctrica por Espectroscopía de Impedancia. En esta serie no se han realizado experimentos para determinar la variación de la conductividad total en función de la presión parcial de oxígeno, aún siendo los más adecuados, puesto que la técnica no se encontraba disponible en nuestro laboratorio. Aún así, se han llevado a cabo algunos experimentos del tipo *Ion-Blocking* tan solo por comprobar si la respuesta es la típica de conductores de oxígeno.

Por otro lado, se estudió también el efecto que la reducción de estas columbitas de manganeso sustituidas-Ti tiene sobre sus propiedades de conducción eléctrica. Para ello, se han sintetizado muestras $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ en condiciones reductoras. Se pretende generar una cantidad de vacantes aniónicas mayor que las originadas tan solo por el efecto de la sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} .

6.1. MUESTRAS PREPARADAS AL AIRE: SINTESIS, ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO

6.1.1. Síntesis por método cerámico

La síntesis de diferentes composiciones del sistema $\text{Mn}^{2+}\text{Nb}^{5+}_{(2-x)}\text{Ta}^{5+}_{(x-y)}\text{Ti}^{4+}_y\text{O}_{6-\delta}$, donde ($0 \leq x \leq 1.25$) y ($0 \leq y \leq 0.30$ con $x \geq y$) se llevó a cabo mediante el método cerámico según la siguiente reacción [1]:



Las cantidades estequiométricas de MnCO_3 (99,99%, Aldrich), previamente secado en estufa a 80°C , Nb_2O_5 (99,99%, Aldrich), Ta_2O_5 (99,99%, Aldrich) y TiO_2 anatasa (99,99%, Aldrich) fueron mezcladas en mortero de ágata con acetona hasta obtener un polvo homogéneo, una vez secas se compactaron en forma de pastilla y se sometieron a un proceso de descarbonatación a 1073 K (calentamiento a 2 K/min) durante 12 h. Tras ese tratamiento, la mezcla se homogeneizó en un mortero de ágata y se procedió a su empastillado para el posterior tratamiento a la temperatura de síntesis, fijada a 1423 K (se aplicó una velocidad de calentamiento de 2 K/min) durante 36 h. Las muestras se dejaron enfriar lentamente dentro del horno desde la temperatura de reacción hasta la temperatura ambiente.

6.1.2. Análisis estructural

Las muestras preparadas del sistema $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) y ($0 \leq y \leq 0.30$ con $x \geq y$) se han caracterizado mediante difracción de rayos-X.

En las Fig. 6.1 a 6.10 se presentan los resultados gráficos de los ajustes por el método de Rietveld de los datos experimentales a los modelos estructurales recogidos en las Tablas 6.1 a 6.10 utilizando como modelo estructural el aristotipo columbita descrito en el grupo espacial P₆cm (nº60). En los citados difractogramas se muestra (a) las intensidades observadas (círculos rojos) y calculadas (línea continua en negro); (b) las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas por el grupo espacial (líneas verticales en verde); y (c) el difractograma diferencia entre el observado y el calculado (línea continua en azul).

Los difractogramas de rayos-X revelan que las muestras con composiciones nominales $y=0.15$ son monofásicas de alta cristalinidad con estructura tipo columbita y parámetros de celda en concordancia con los encontrados en la literatura [3-13]; por el contrario las muestras con composiciones nominales $y=0.30$ presentan una pequeña fracción de una segunda fase sin identificar. En todos los casos existe un buen acuerdo entre los datos de difracción y el modelo estructural, tal y como se recoge en las Tablas 6.1 a 6.10.

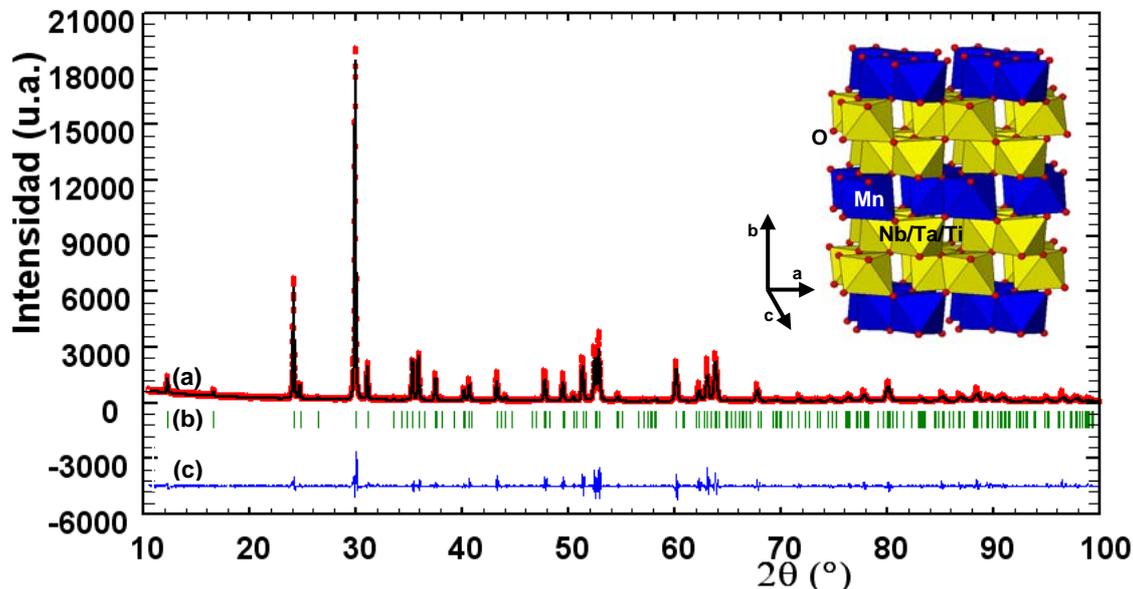


Fig. 6.1. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $MnNb_{1.75}Ta_{0.10}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.1. El inset muestra una representación esquemática de la columbita, con los iones Niobio/Tántalo/Titanio en el centro de los poliedros definidos por los oxígenos (en rojo).

Tabla 6.1. Parámetros estructurales de $MnNb_{1.75}Ta_{0.10}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.1828(6)	0.3208(2)	0.3208(2)	0.3208(2)	0.400(2)	0.106(1)	0.130(2)
y/b	0	0.1620(1)	0.1620(1)	0.1620(1)	0.101(1)	0.081(1)	0.260(1)
z/c	1/4	0.7642(3)	0.7642(3)	0.7642(3)	0.432(2)	0.918(2)	0.597(2)
Occ.	0.5	0.875	0.049(4)	0.076(4)	1	1	1

*G.E. Pcan (n°60)
 $a = 5.7468(1) \text{ \AA}$, $b = 14.3826(2) \text{ \AA}$, $c = 5.0771(1) \text{ \AA}$, $V = 419.65(1) \text{ \AA}^3$
 $R_p: 8.14\%$, $R_{wp}: 10.4\%$, $R_{exp}: 5.85\%$, $R_{Bragg}: 4.18\%$, $\chi^2: 3.18$
Composición: $MnNb_{1.75}Ta_{0.10(1)}Ti_{0.15(6)}O_{6-\delta}$

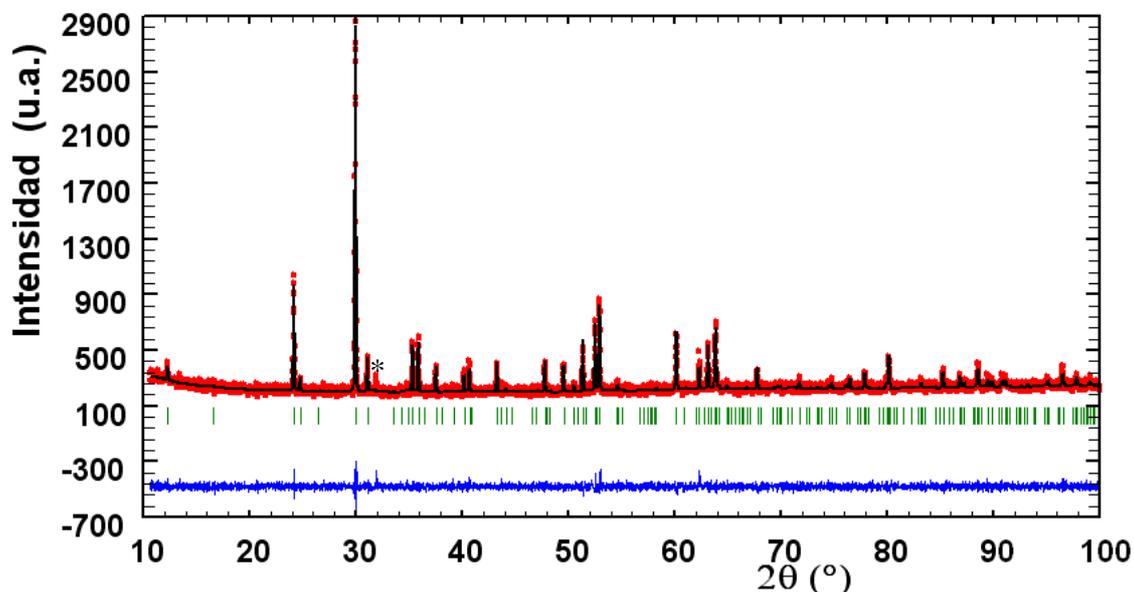


Fig. 6.2. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.2. En el difractograma se muestra una pequeña fracción de segunda fase sin identificar marcada con asterisco.

Tabla 6.2. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$.						
Átomo	Mn	Nb	Ti	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.162(2)	0.3160(7)	0.3160(7)	0.400(6)	0.140(6)	0.109(5)
y/b	0	0.1616(3)	0.1616(3)	0.099(2)	0.088(2)	0.247(3)
z/c	1/4	0.762(1)	0.762(1)	0.463(7)	0.911(7)	0.615(7)
Occ.	0.5	0.851(5)	0.149(4)	1	1	1
*G.E. Pcan (n°60)						
a= 5.7415(2) Å, b= 14.3542(4) Å, c= 5.0737(1) Å, V= 418.15(2) Å ³						
R _p : 5.44%, R _{wp} :6.83%, R _{exp} :6.46%, R _{Bragg} :6.02%, χ^2 :1.12						
Composición: $\text{MnNb}_{1.7(1)}\text{Ti}_{0.30(1)}\text{O}_{6-\delta}$						

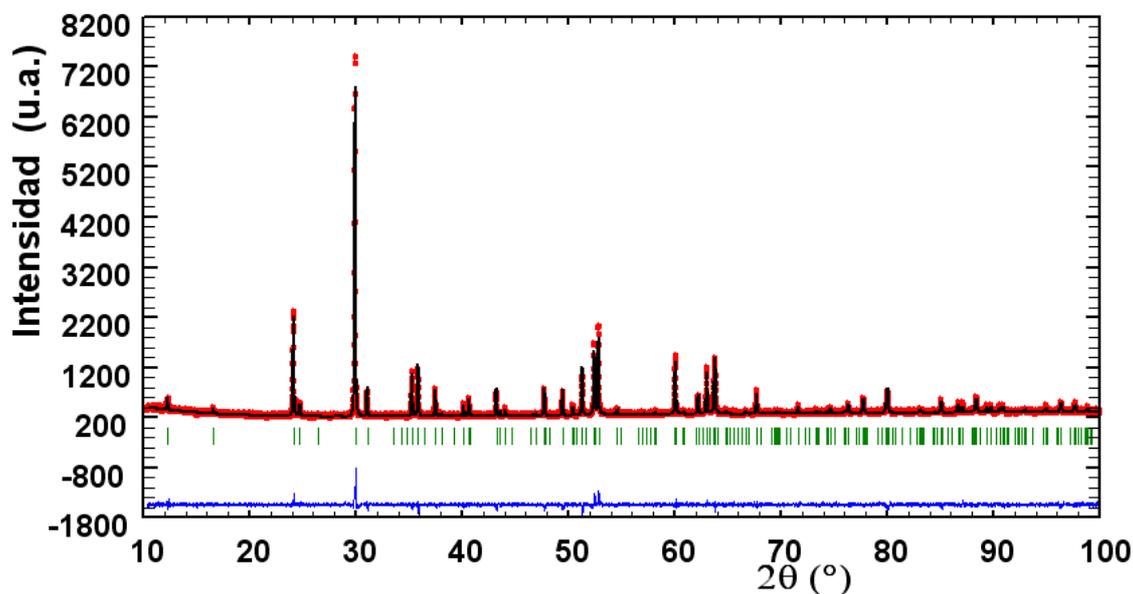


Fig. 6.3. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $MnNb_{1.5}Ta_{0.35}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros estructurales de $MnNb_{1.5}Ta_{0.35}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.186(1)	0.3233(4)	0.3233(4)	0.3233(4)	0.426(3)	0.112(3)	0.146(4)
y/b	0	0.1610(2)	0.1610(2)	0.1610(2)	0.102(1)	0.080(1)	0.246(1)
z/c	1/4	0.7630(6)	0.7630(6)	0.7630(6)	0.446(4)	0.894(4)	0.573(3)
Occ.	0.5	0.750	0.173(9)	0.077(9)	1	1	1

*G.E. Pcan (n°60)
 $a= 5.7474(1) \text{ \AA}$, $b= 14.3834(2) \text{ \AA}$, $c= 5.0799(1) \text{ \AA}$, $V= 419.95(1) \text{ \AA}^3$
 $R_p: 5.41\%$, $R_{wp}: 6.91\%$, $R_{exp}: 5.67\%$, $R_{Bragg}: 5.97\%$, $\chi^2: 1.48$
Composición: $MnNb_{1.5}Ta_{0.35(6)}Ti_{0.15(7)}O_{6-\delta}$

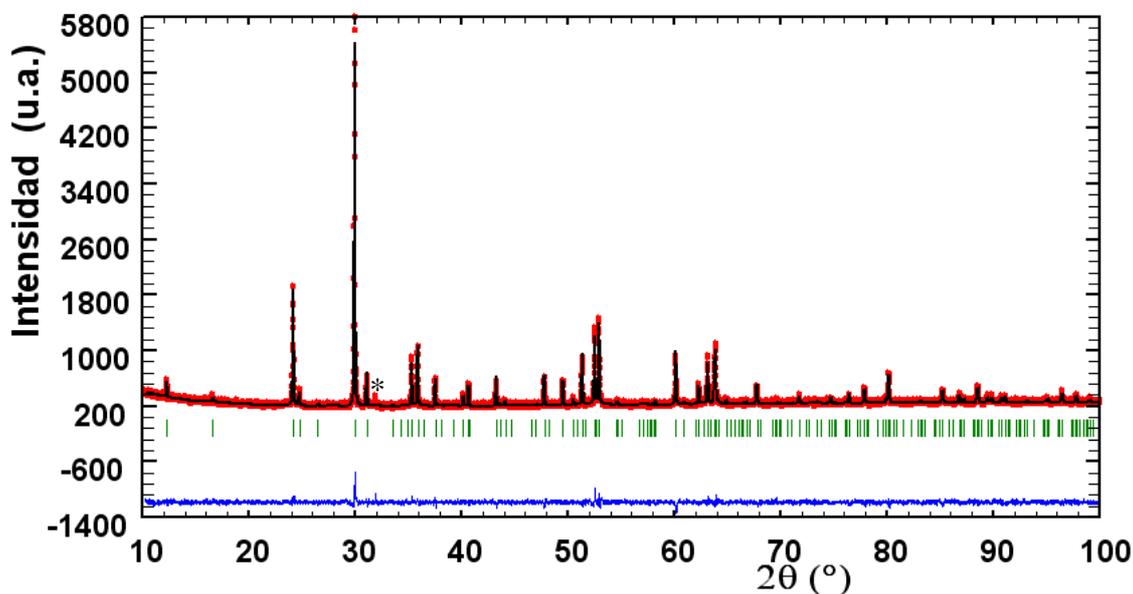


Fig. 6.4. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.20}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.85}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.4. En el difractograma se muestra una pequeña fracción de segunda fase sin identificar marcada con asterisco.

Tabla 6.4. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.20}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.168(2)	0.3199(5)	0.3199(5)	0.3199(5)	0.083(1)	0.136(4)	0.904(4)
y/b	0	0.1619(2)	0.1619(2)	0.1619(2)	0.099(1)	0.409(3)	0.479(5)
z/c	1/4	0.7664(7)	0.7664(7)	0.7664(7)	0.246(2)	0.121(4)	0.582(5)
Occ.	0.5	0.750	0.099(3)	0.151(3)	1	1	1
*G.E. Pcan (n°60)							
a= 5.7425(1) Å, b= 14.3548(3) Å, c= 5.0761(1) Å, V= 418.44(1) Å ³							
R _p : 5.65%, R _{wp} :7.06%, R _{exp} :6.07%, R _{Bragg} :6.15%, χ^2 :1.36							
Composición: $\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.20(0)}\text{Ti}_{0.30(1)}\text{O}_{6-\delta}$							

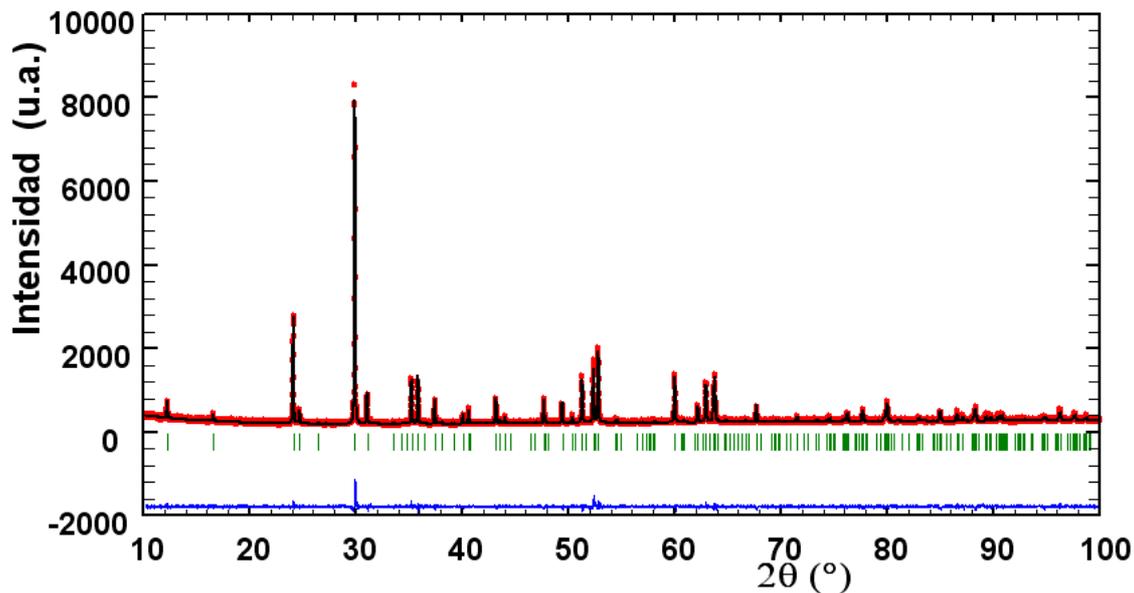


Fig. 6.5. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.6}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.175(1)	0.3218(4)	0.3218(4)	0.3218(4)	0.408(3)	0.125(4)	0.130(4)
y/b	0	0.1620(2)	0.1620(2)	0.1620(2)	0.096(1)	0.080(1)	0.249(2)
z/c	1/4	0.7638(6)	0.7638(6)	0.7638(6)	0.449(4)	0.898(4)	0.594(3)
Occ.	0.5	0.625	0.300(5)	0.075(5)	1	1	1

*G.E. Pcan (n°60)
 $a = 5.7473(1) \text{ \AA}$, $b = 14.3983(2) \text{ \AA}$, $c = 5.0856(1) \text{ \AA}$, $V = 420.84(1) \text{ \AA}^3$
 $R_p: 5.66\%$, $R_{wp}: 7.09\%$, $R_{exp}: 5.91\%$, $R_{Bragg}: 5.35\%$, $\chi^2: 1.44$
 Composición: $\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.60(1)}\text{Ti}_{0.15(6)}\text{O}_{6-\delta}$

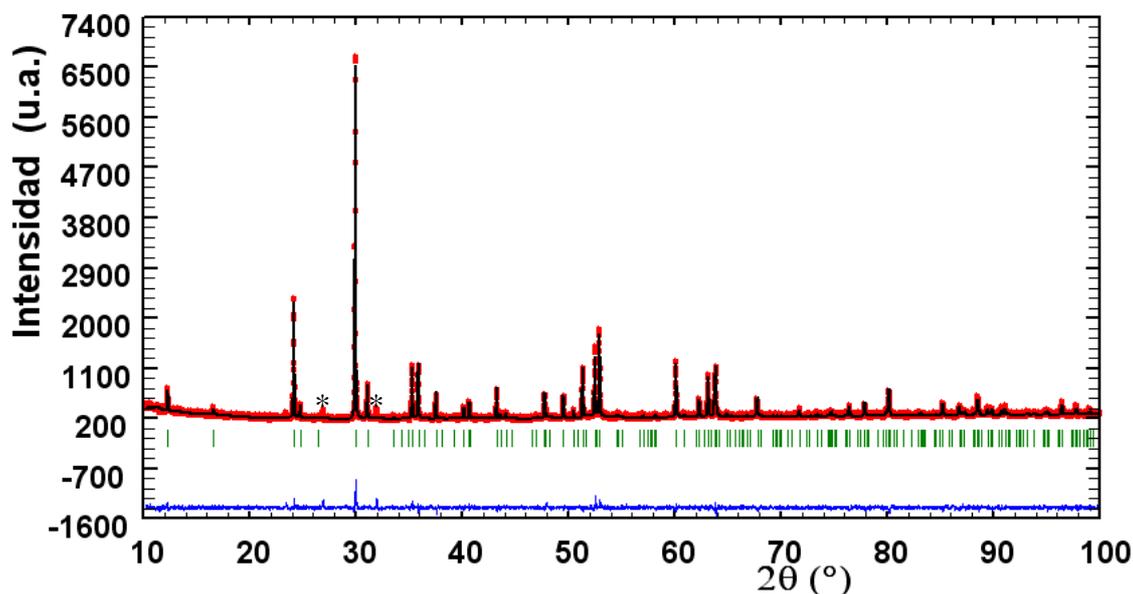


Fig. 6.6. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.6. En el difractograma se muestra una pequeña fracción de segunda fase sin identificar marcada con asterisco.

Tabla 6.6. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.169(1)	0.3222(4)	0.3222(4)	0.3222(4)	0.394(4)	0.126(4)	0.125(3)
y/b	0	0.1627(2)	0.1627(2)	0.1627(2)	0.093(1)	0.084(1)	0.251(2)
z/c	1/4	0.7627(7)	0.7627(7)	0.7627(7)	0.450(5)	0.877(4)	0.581(4)
Occ.	0.5	0.625	0.224(3)	0.151(3)	1	1	1
*G.E. Pcan (n°60)							
a= 5.7421(1) Å, b= 14.3552(2) Å, c= 5.0835(1) Å, V= 418.54(1) Å ³							
R _p : 5.70%, R _{wp} : 7.37%, R _{exp} : 6.11%, R _{Bragg} : 5.92%, χ^2 : 1.45							
Composición: $\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.45(5)}\text{Ti}_{0.30(1)}\text{O}_{6-\delta}$							

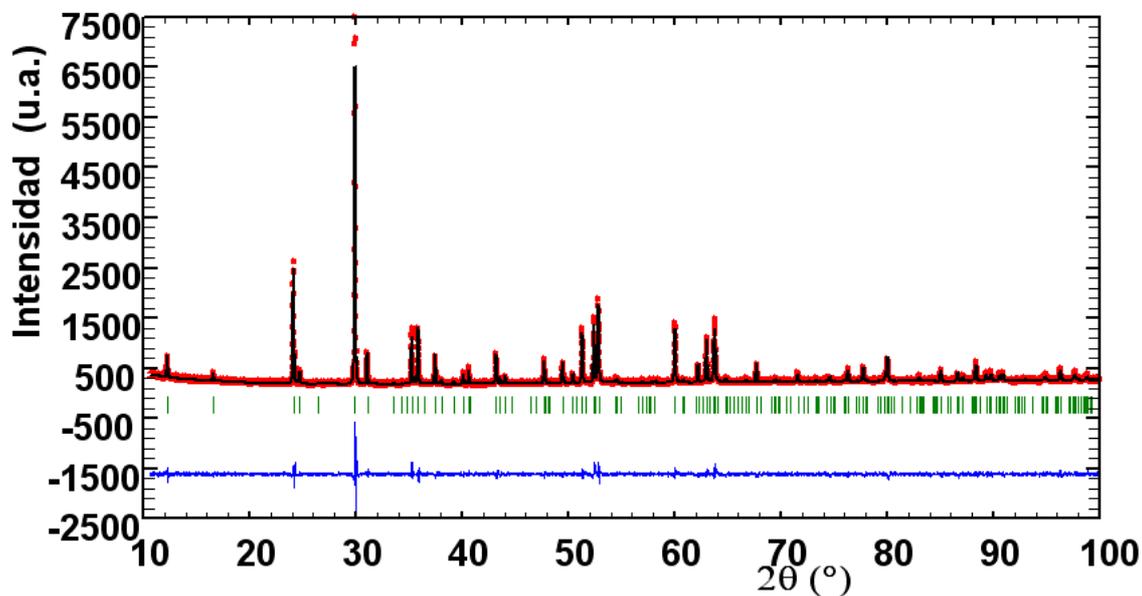


Fig. 6.7. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_1\text{Ta}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_1\text{Ta}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.177(2)	0.3249(4)	0.3249(4)	0.3249(4)	0.391(3)	0.117(4)	0.135(4)
y/b	0	0.1623(2)	0.1623(2)	0.1623(2)	0.094(1)	0.078(1)	0.257(2)
z/c	1/4	0.7639(6)	0.7639(6)	0.7639(6)	0.429(4)	0.905(4)	0.583(4)
Occ.	0.5	0.5	0.414(9)	0.086(9)	1	1	1

*G.E. Pcan (n°60)
 $a = 14.3852(3) \text{ \AA}$, $b = 5.7471(1) \text{ \AA}$, $c = 5.0835(1) \text{ \AA}$, $V = 420.27(1) \text{ \AA}^3$
 $R_p: 6.36\%$, $R_{wp}: 8.13\%$, $R_{exp}: 6.11\%$, $R_{Bragg}: 4.66\%$, $\chi^2: 1.77$
 Composición: $\text{MnNb}_1\text{Ta}_{0.83(5)}\text{Ti}_{0.17(9)}\text{O}_{6-\delta}$

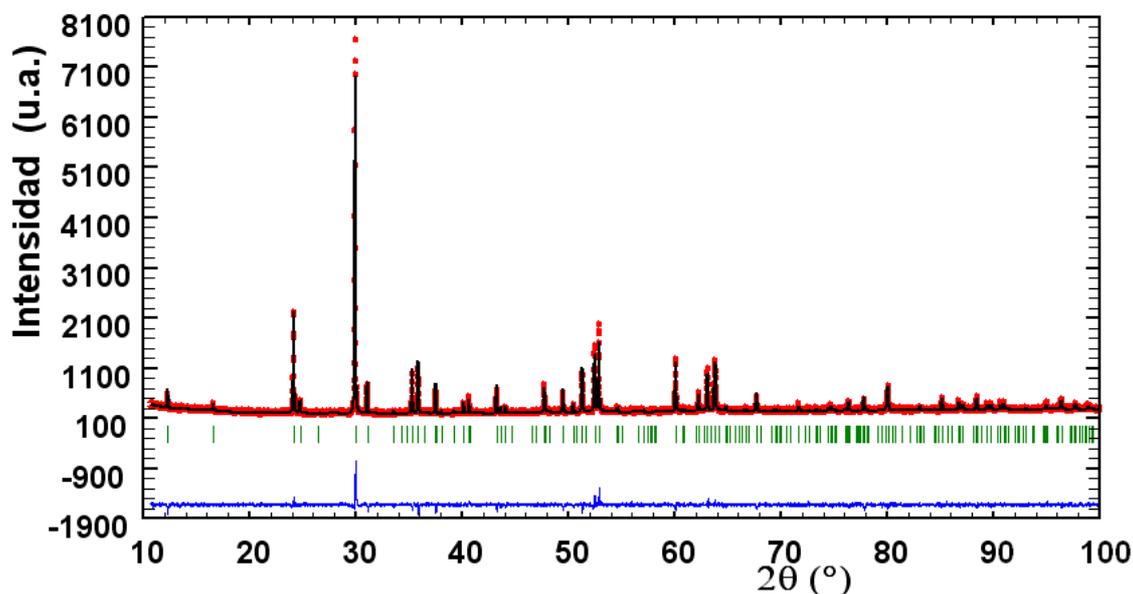


Fig. 6.8. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_1\text{Ta}_{0.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_1\text{Ta}_{0.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.187(1)	0.3249(5)	0.3249(5)	0.3249(5)	0.431(3)	0.112(1)	0.151(3)
y/b	0	0.1617(2)	0.1617(2)	0.1617(2)	0.103(1)	0.087(1)	0.248(2)
z/c	¼	0.7606(9)	0.7606(9)	0.7606(9)	0.458(4)	0.888(4)	0.583(4)
Occ.	0.5	0.5	0.342(8)	0.158(8)	1	1	1

*G.E. Pcan (nº60)
 $a = 5.7472(1) \text{ \AA}$, $b = 14.3703(2) \text{ \AA}$, $c = 5.0785(1) \text{ \AA}$, $V = 419.43(1) \text{ \AA}^3$
 $R_p: 5.61\%$, $R_{wp}: 6.98\%$, $R_{exp}: 6.05\%$, $R_{Bragg}: 7.38\%$, $\chi^2: 1.33$
Composición: $\text{MnNb}_1\text{Ta}_{0.68(7)}\text{Ti}_{0.32(3)}\text{O}_{6-\delta}$

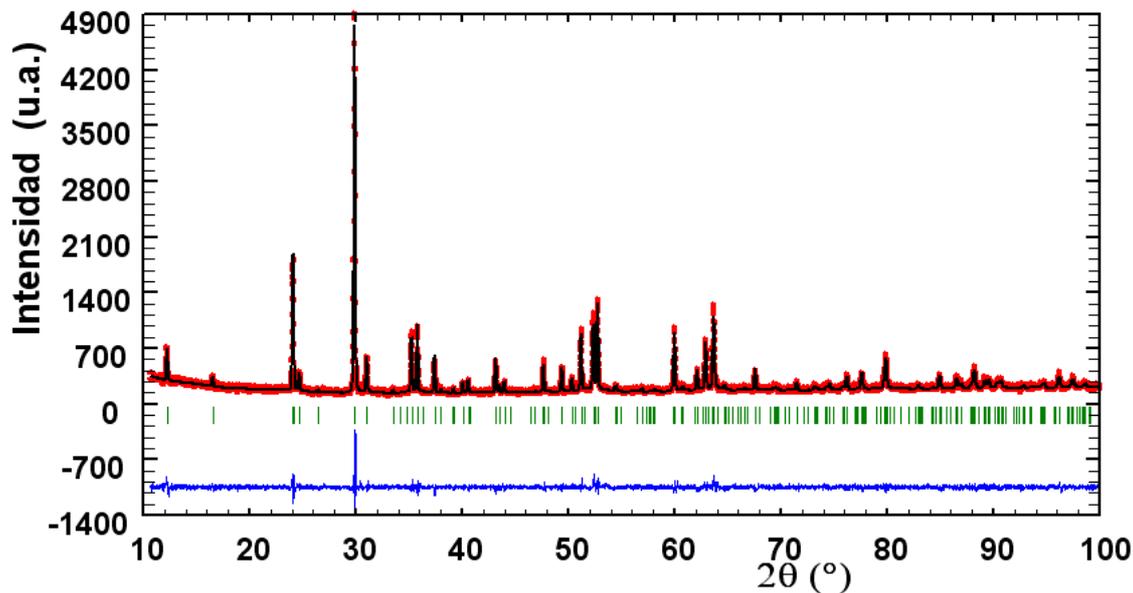


Fig. 6.9. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.9.

Tabla 6.9. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.1735(1)	0.3242(4)	0.3242(4)	0.3242(4)	0.404(3)	0.110(3)	0.147(3)
y/b	0	0.1620(1)	0.1620(1)	0.1620(1)	0.096(1)	0.079(1)	0.258(1)
z/c	1/4	0.7636(6)	0.7636(6)	0.7636(6)	0.432(4)	0.915(4)	0.596(3)
Occ.	0.5	0.375	0.547(1)	0.078(1)	1	1	1
*G.E. Pcan (n°60)							
a= 5.7567(1) Å, b= 14.4060(3) Å, c= 5.0864(1) Å, V= 421.83(2) Å ³							
R _p : 6.30%, R _{wp} :7.89%, R _{exp} :6.65%, R _{Bragg} :5.06%, χ^2 :1.41							
Composición: $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.09(0)}\text{Ti}_{0.16(6)}\text{O}_{6-\delta}$							

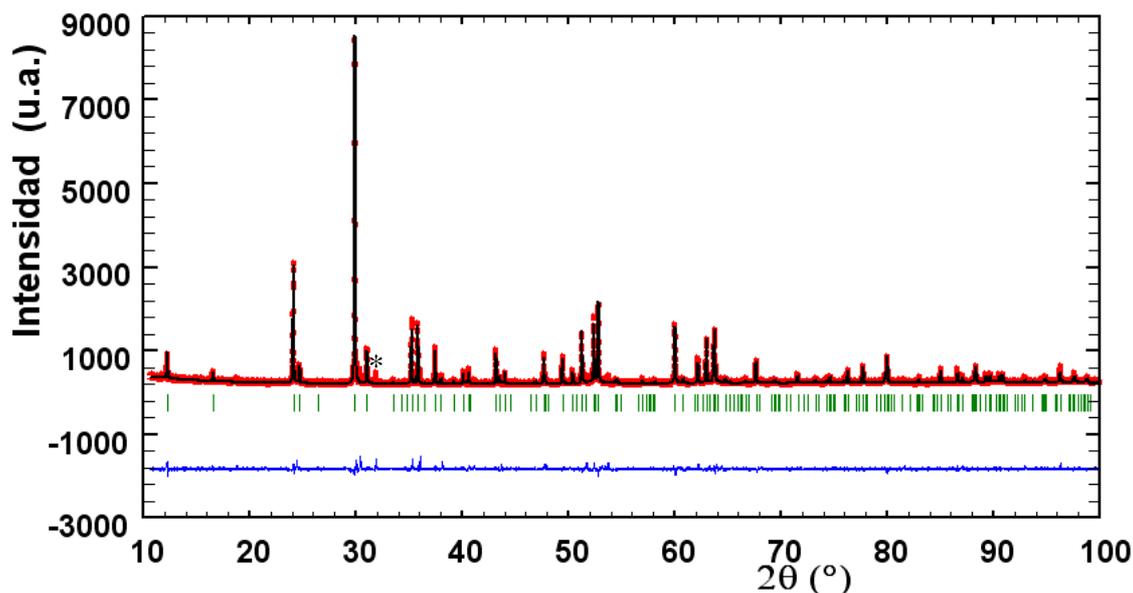


Fig. 6.10. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.05}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.10. El asterisco señala el pico de una segunda fase sin identificar muy minoritaria.

Tabla 6.10. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.05}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.184(2)	0.3239(4)	0.3239(4)	0.3239(4)	0.393(4)	0.098(4)	0.137(4)
y/b	0	0.1618(2)	0.1618(2)	0.1618(2)	0.094(2)	0.077(1)	0.252(2)
z/c	1/4	0.7636(6)	0.7636(6)	0.7636(6)	0.430(5)	0.896(5)	0.594(4)
Occ.	0.5	0.375	0.500(5)	0.098(5)	1	1	1

*G.E. Pcan (n°60)
 $a = 5.7508(1) \text{ \AA}$, $b = 14.3855(2) \text{ \AA}$, $c = 5.0839(1) \text{ \AA}$, $V = 420.58(1) \text{ \AA}^3$
 $R_p: 6.19\%$, $R_{wp}: 8.65\%$, $R_{exp}: 5.99\%$, $R_{Bragg}: 5.39\%$, $\chi^2: 2.09$
Composición: $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.00(1)}\text{Ti}_{0.20(1)}\text{O}_{6-\delta}$

Así pues, parece posible sustituir cationes pentavalentes (bien Ta^{5+} o Nb^{5+}) por titanio tetravalente, dando lugar a un amplio rango composicional. Estructuralmente esto supone que en la doble capa de octaedros $(\text{Ta/Nb})\text{O}_{6/2}$ se pueden producir sustituciones aliovalentes (limitadas probablemente por las vacantes de oxígeno que pueda soportar la estructura, como sugieren los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos que se comentan más adelante).

Como conclusión de todos los estudios estructurales realizados, de los que se ha presentado una selección de resultados en las figuras anteriores, se puede decir que la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} resulta factible para las composiciones con $y \leq 0.30$. No obstante, hemos comprobado que este límite de sustitución se reduce a $y \leq 0.20$ cuando el contenido de tántalo es muy alto ($x_{\text{Ta}} + y_{\text{Ti}} = 1.25$). Con objeto de ilustrar esta afirmación, se muestra en la Fig. 6.13 el resultado gráfico del ajuste del difractograma de rayos-X de la muestra de composición nominal $\text{Nb}_{0.75}\text{Ta}_{0.95}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$, en la que se observa una importante cantidad de impureza. Se han probado diferentes condiciones de síntesis (aumento de tiempo y temperatura de síntesis), sin que se obtuviera ninguna mejora, ya que la cantidad de impureza permanece constante.

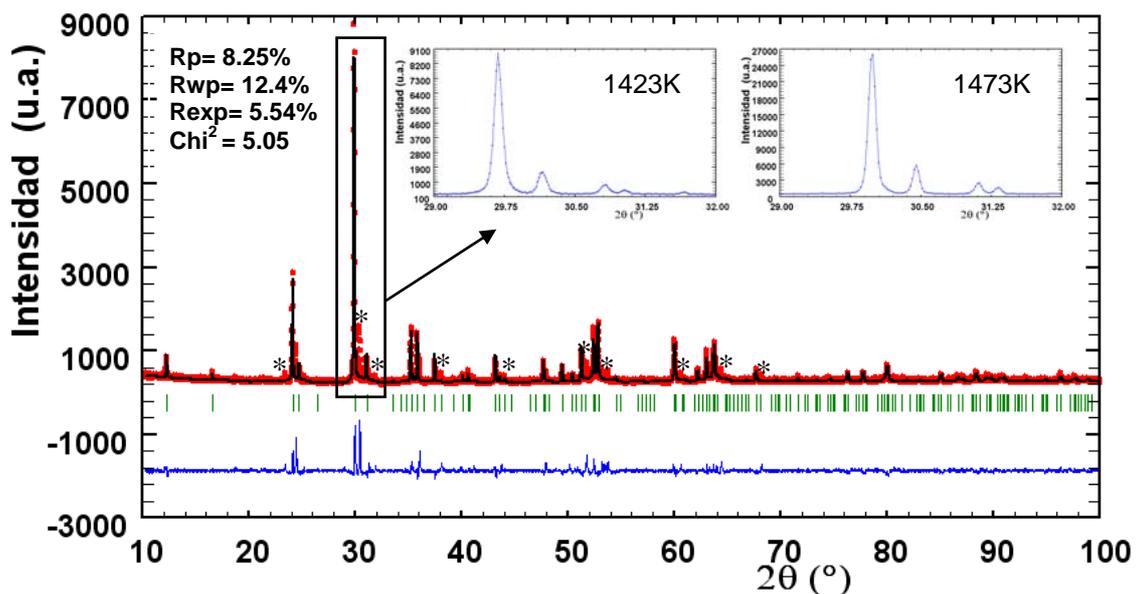


Fig. 6.13. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la muestra con composición nominal $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{0.95}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$; además de una fase columbita aparece una cantidad importante de una impureza sin identificar cuyos picos se indican con asteriscos. En el inset se comparan los diagramas para muestras preparadas a 1423 K y 1473 K, donde se evidencia que el aumento de la temperatura de síntesis no se produce ninguna mejora.

La sustitución parcial de Ta^{5+} por Ti^{4+} provoca una disminución del volumen de celda, de acuerdo con los tamaños de estos cationes: el radio del ión Ti^{4+} es menor que el del Ta^{5+} (0.605 Å y 0.64 Å, respectivamente para una coordinación octaédrica [2]). A modo de ejemplo, en la Fig. 6.14 se representa la variación del volumen de celda para la columbita de composición $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$, los valores numéricos aparecen en las Tablas 6.1 y 6.2. Además del efecto que la diferencia de tamaños entre iones Ta^{5+} y Ti^{4+} produce en el volumen de la celda, esta sustitución aliovalente produce la oxidación parcial de Mn^{2+} a Mn^{3+} , como se comentará más adelante cuando se presenten los resultados de las medidas termogravimétricas, lo que acentúa la disminución del volumen de celda a medida que aumenta el grado de sustitución, debido al menor tamaño del Mn^{3+} ($r^{\text{VI}} = 0.65$ Å) que el de Mn^{2+} ($r^{\text{VI}} = 0.83$ Å), [2].

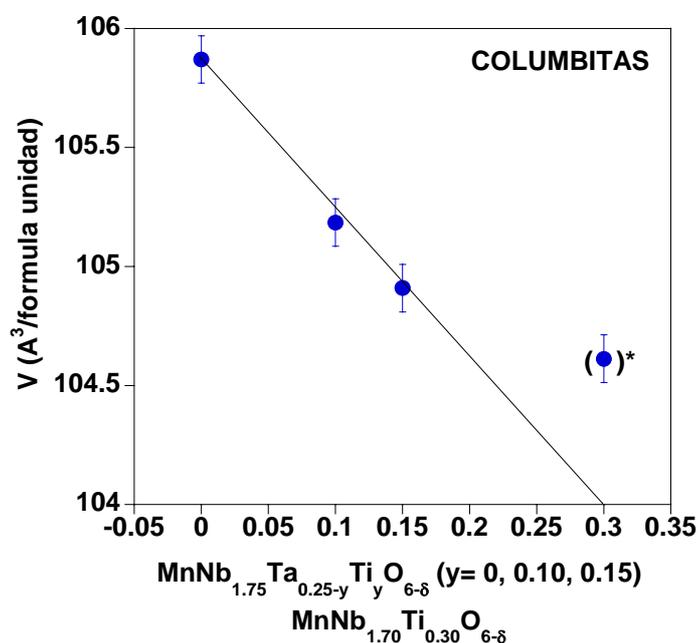


Fig. 6.14. Variación del volumen de celda (Å^3 , por fórmula unidad) en función del grado de sustitución para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ preparadas en aire, señalándose la linealidad observada para los tres primeros valores de y . La línea recta es guía para la vista y el asterisco señala que en esta composición aparece una pequeña fracción de segunda fase sin identificar, la cual parece indicar que el grado de sustitución máximo está en torno a $y = 0.2$.

En la Fig. 6.14 se observa que para valores nominales de $y \leq 0.15$ se sigue la regla de Vegard mientras que para grados de sustitución mayores, el volumen de celda es bastante mayor que el esperado y vendría a corresponder al valor esperado para $y=0.20$. Esto, junto con el hecho de que la muestra de composición nominal $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ presente una pequeña fracción de segunda fase sin identificar (en tanto que para grados de sustitución más bajos esto no sea así) hace pensar que el grado de sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} máximo esté en torno a ese valor de $y=0.20$. No obstante, para un compuesto con un valor de $y=0.3$ la incorporación del titanio se hace a base de sustituir tanto el Ta^{5+} como parte del Nb^{5+} ; así pues, en sentido estricto el compuesto $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ pertenecería a una serie de compuestos próxima al resto de los materiales representados en la Fig. 6.14.

6.1.3. Análisis termogravimétrico

Con el objetivo de obtener información sobre el estado de oxidación promedio del manganeso (esto es la cantidad aproximada de Mn^{3+} presente) se llevaron a cabo en una termobalanza Cahn de alta precisión ensayos de reducción de algunas de las muestras de composición nominal con un contenido en tántalo bajo, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20, 0.25$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ y de otras con un contenido de tántalo alto, $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20$).

Hay que señalar que la diferencia de carga debida a la sustitución aliovalente podría compensarse tanto por la oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} como por la pérdida de oxígeno con la consecuente creación de vacantes de iones óxido. Determinando la cantidad de Mn^{3+} presente en las muestras sustituidas se puede evaluar la contribución de los dos mecanismos de compensación de carga tras la reducción y finalmente la cantidad de vacantes de oxígeno (δ).

La pérdida de masa por reducción en las condiciones empleadas entre 350 y 600°C se asigna a la reducción de Mn^{3+} presente; este rango de temperatura se ha determinado analizando en las mismas condiciones un patrón de Mn_2O_3 (veáse Fig. 6.15).

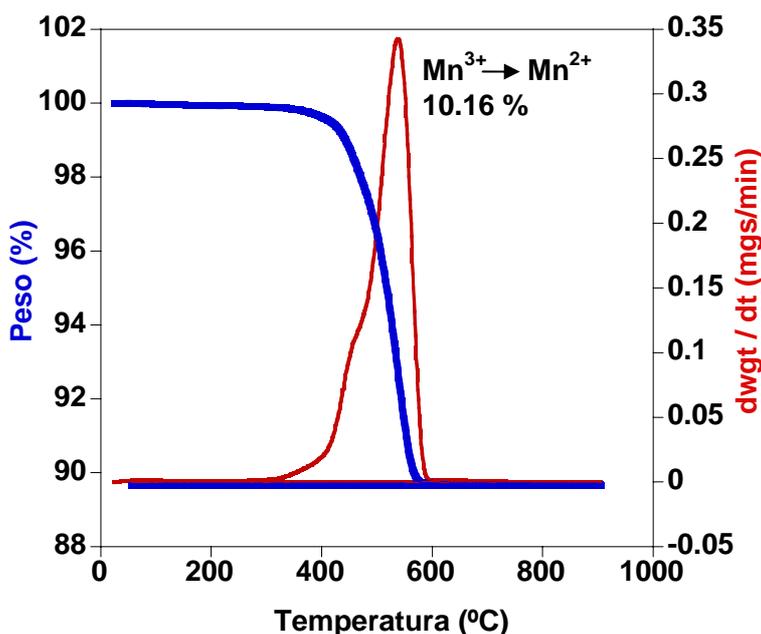
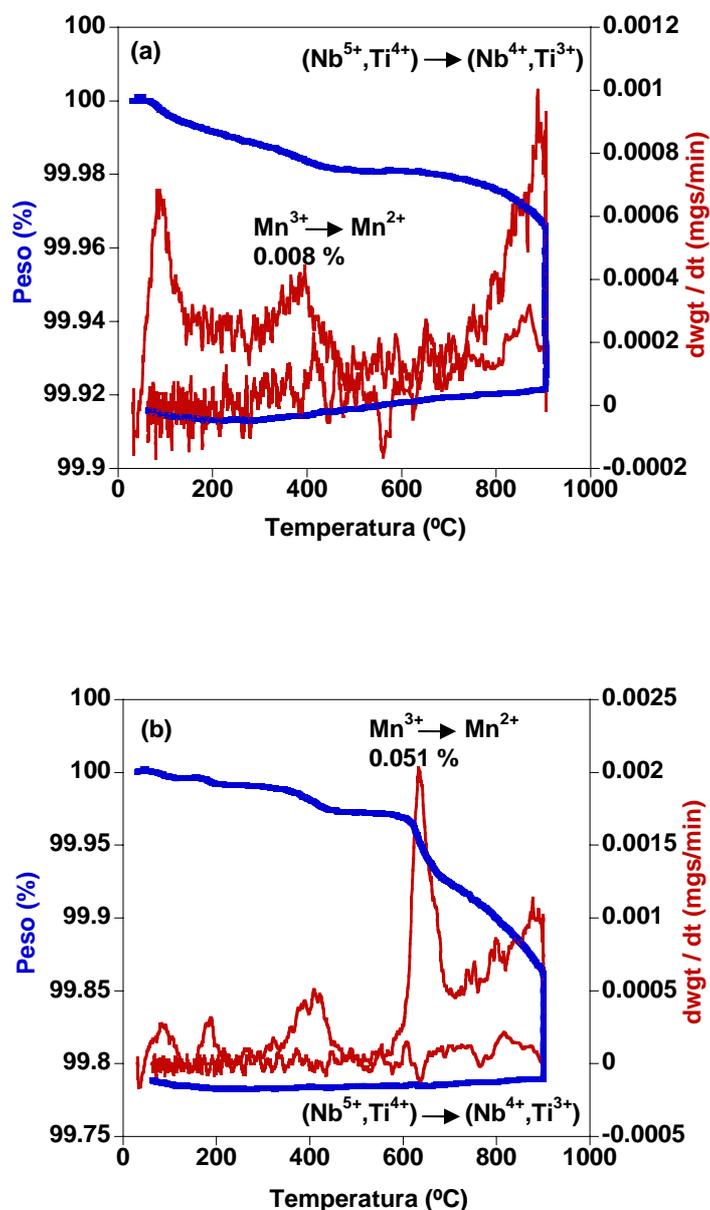


Fig. 6.15. Reducción en He (60%)/ H_2 (40%) a 1173 K del reactivo Mn_2O_3 .

Por otro lado la pérdida de oxígeno/descomposición por reducción de los cationes más estables presentes de Nb^{5+} , Ta^{5+} o Ti^{4+} si ocurre se produce a más alta temperatura ($>750^\circ\text{C}$), como se puede comprobar en la Fig. 6.16 y 6.17.

En un experimento típico, una porción de unos 120-150 mg de polvo de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0, 0.15, 0.20, 0.25$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20$), previamente descarbonatada en aire a 1173 K, fue reducida en atmósfera de He(60%)/ H_2 (40%) a una presión total de 400 mbars desde temperatura ambiente hasta 1173 K con una velocidad de calentamiento de 5 K/min seguido de un tratamiento isoterma a esa temperatura durante 3 h.

En la Fig. 6.16 se presentan los análisis termogravimétricos de reducción de las muestras preparadas en condiciones atmosféricas con un contenido en tantalito bajo en las que ha podido determinarse la cantidad de Mn^{3+} . Estas se corresponden con la composición nominal $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0$ (a), 0.15 (b), 0.20 (c), 0.25 (d)) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ (f)



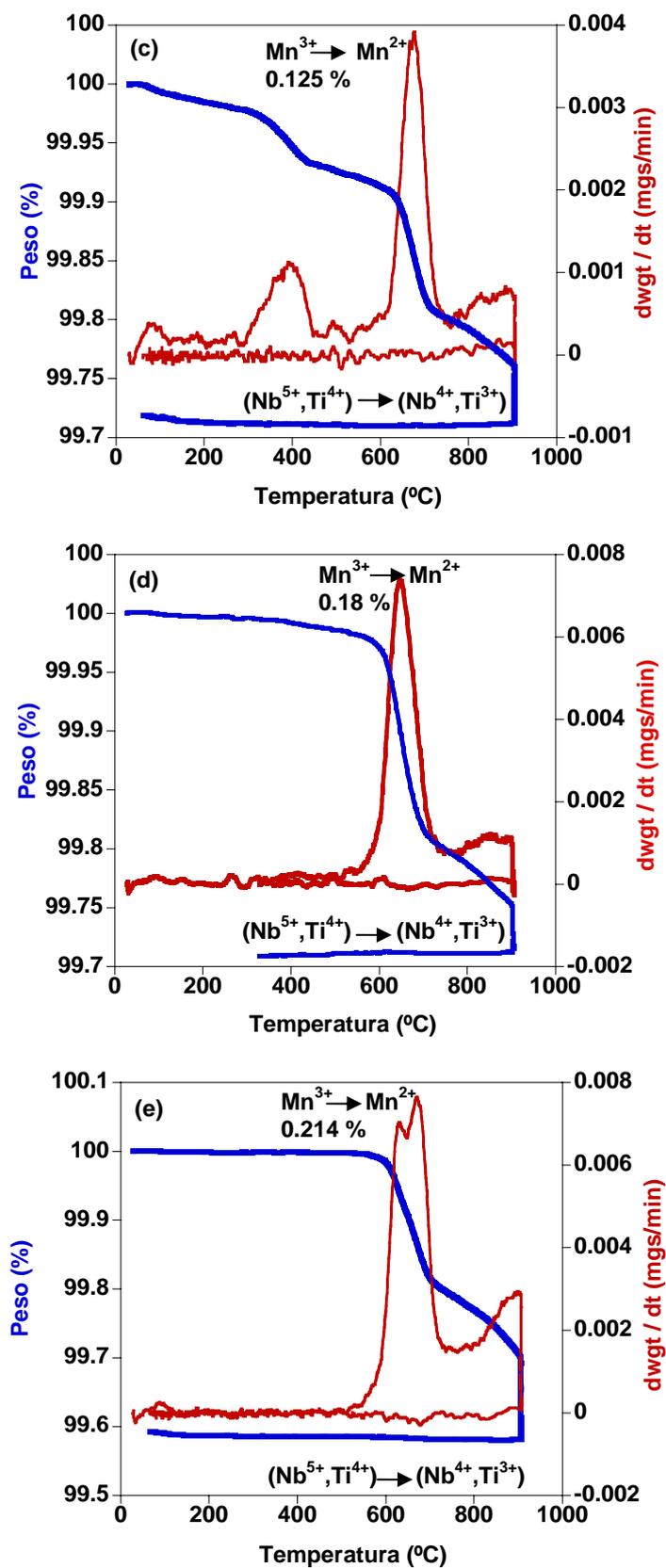
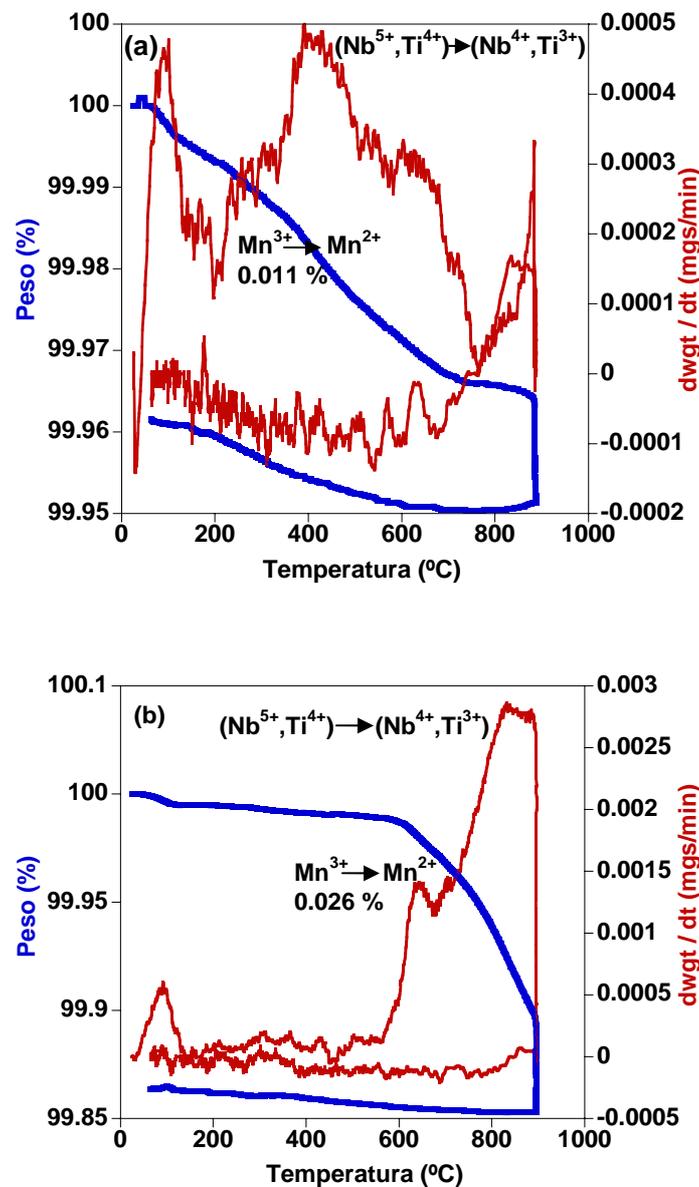


Fig. 6.16. Reducción en He (60%)/ H_2 (40%) a 1173 K de las muestras preparadas al aire con composición nominal $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0$) (a), ($y=0.15$) (b), ($y=0.20$) (c), ($y=0.25$) (d) y ($y=0.30$) (e) a 1423 K.

En la Fig. 6.17 se muestran los análisis termogravimétricos de reducción de las muestras preparadas al aire de composición nominal $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0$ (a), 0.15 (b), 0.20 (c)) con un contenido en tántalo alto; al igual que en las anteriormente descritas con menor contenido en tántalo se ha podido determinar también la cantidad de Mn^{3+} a partir de estos datos.



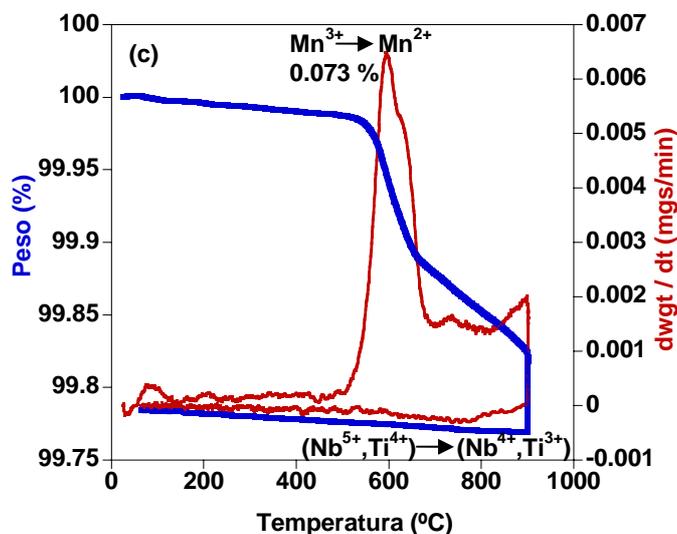


Fig. 6.17. Reducción en He (60%)/H₂(40%) a 1173 K de las muestras preparadas al aire con composición nominal $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0$) (a), ($y = 0.15$) (b), y ($y = 0.20$) (c) a 1423 K.

Como se observa en las Fig. 6.16 y 6.17 ocurren varias pérdidas de peso:

1. La pérdida de masa debido a agua adsorbida si esta ocurre se produce a temperaturas cercanas a 100°C.
2. En algunas muestras aparecen otras pérdidas de peso entre 200 y 400°C debidas probablemente a la reducción de trazas de óxidos de manganeso que puedan existir en cantidades por debajo del 5%.
3. A temperaturas entre 350 y 600°C se produce la pérdida de peso que corresponde a la reducción de Mn^{3+} a Mn^{2+} ; la temperatura de reducción de Mn^{3+} a Mn^{2+} se incrementa a medida que aumenta el contenido en Ti, como se puede ver por ejemplo en la Fig. 6.16e. Los datos recogidos en este margen de temperaturas indican que la pérdida de masa debida al proceso de reducción de Mn^{3+} no se corresponde con el total esperado si la oxidación de Mn^{2+} fuera el único mecanismo de compensación de carga producida por la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} ; en este caso se tendrían compuestos de fórmulas $\text{Mn}^{2+}_{1-y}\text{Mn}^{3+}_y\text{Nb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_6$ y $\text{Mn}^{2+}_{1-y}\text{Mn}^{3+}_y\text{Nb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_6$. Así pues, debe pensarse alternativamente en la formación de vacantes aniónicas como mecanismo compensatorio. Si solo operase este último llegaríamos a compuestos de estequiometría $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-y/2}$ y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-y/2}$.

Nuestros datos parecen indicar que deben coexistir los dos, puesto que para mantener la electroneutralidad debe existir una relación directa entre la cantidad de titanio, “y”, la cantidad de vacantes de oxígeno, “ δ ” y la concentración de Mn^{3+} , $C_{\text{Mn}^{3+}}$, que viene dada por $\delta = (y/2) - (C_{\text{Mn}^{3+}}/2)$.

Habiendo determinado $C_{\text{Mn}^{3+}}$ resulta ahora sencillo estimar δ que se ha incluido en la Figura 6.18. En todo el rango de sustitución el mecanismo que predomina es la creación de vacantes de oxígeno, siendo la cantidad de Mn^{3+} siempre muy pequeña respecto al valor máximo esperado si bien aumenta progresivamente con el nivel de sustitución de Ti^{4+} hasta alcanzar un máximo cercano al 9% para $y=0.3$ en el caso de $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$.

En la Fig. 6.18 se representan todos los resultados obtenidos para composiciones de las series preparadas en condiciones atmosféricas, (a) $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20, 0.25$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ y (b) $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20$). Se eligieron estas dos composiciones porque más adelante se presenta el estudio detallado de sus propiedades eléctricas y magnéticas cuya interpretación ha de hacerse con base a la información aquí presentada teniendo, por tanto en cuenta que la sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} provoca dos efectos: la creación de vacantes de oxígeno y la oxidación de parte de Mn^{2+} a Mn^{3+} siendo la primera mayoritaria.

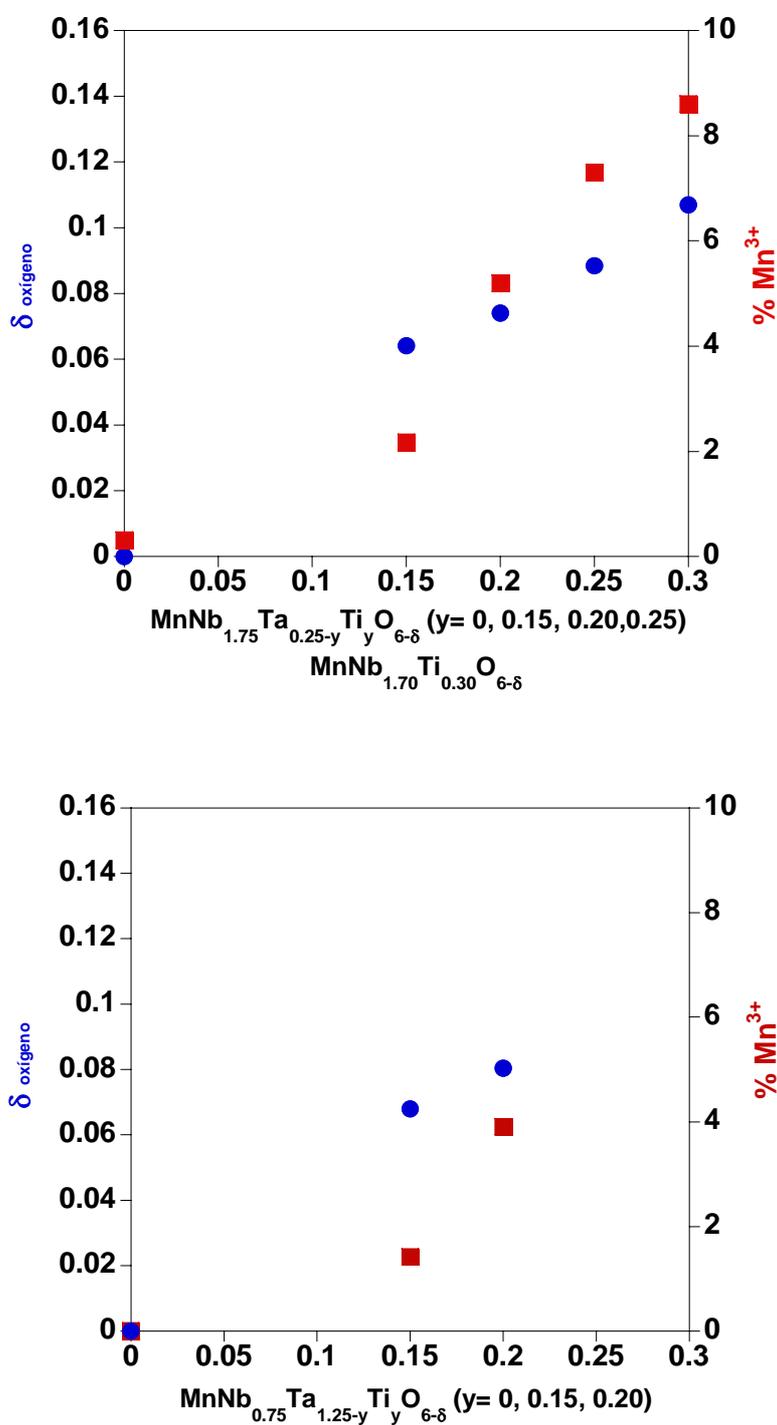


Fig. 6.18. Variación de cantidad de vacantes oxígeno, δ (●), y de Mn^{3+} (●) generadas tras la sustitución de Ti en compuestos de las series $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20, 0.25$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20$) preparadas al aire a 1423 K.

En las siguientes Tablas se recogen los valores de las cantidades de Mn^{2+} , Mn^{3+} presentes en los materiales (en tanto por uno) y los valores de δ deducidos de los análisis termogravimétricos de reducción para dos composiciones de la disolución sólida preparada en aire, $MnNb_{1.75}Ta_{0.25-y}Ti_yO_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20, 0.25$) y $MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$ (veáse Tabla 6.13) y $MnNb_{0.75}Ta_{1.25-y}Ti_yO_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20$) (veáse Tabla 6.14).

Tabla 6.13. Valores de las cantidades de Mn^{2+}, Mn^{3+} y δ determinados en $MnNb_{1.75}Ta_{0.25-y}Ti_yO_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20, 0.25$) y $MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$.				
Composición nominal	Mn^{2+}	Mn^{3+}	δ	Átomos de oxígeno por fórmula
$MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_{6-\delta}$	0.997(2)	0.003(2)	~0	6
$MnNb_{1.75}Ta_{0.10}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$	0.978(2)	0.022(2)	0.064(1)	5.936(1)
$MnNb_{1.75}Ta_{0.05}Ti_{0.20}O_{6-\delta}$	0.948(2)	0.052(2)	0.074(1)	5.926(1)
$MnNb_{1.75}Ti_{0.25}O_{6-\delta}$	0.927(2)	0.073(2)	0.089(1)	5.912(1)
$MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$	0.914(2)	0.086(2)	0.107(1)	5.893(1)

Tabla 6.14. Valores de las cantidades de Mn^{2+}, Mn^{3+} y δ determinados en $MnNb_{0.75}Ta_{1.25-y}O_{6-\delta}$ ($y=0, 0.15, 0.20$).				
Composición nominal	Mn^{2+}	Mn^{3+}	δ	Átomos de oxígeno por fórmula
$MnNb_{0.75}Ta_{1.25}O_{6-\delta}$	0.994(2)	0.006(2)	~0	6
$MnNb_{0.75}Ta_{1.10}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$	0.986(2)	0.014(2)	0.07(1)	5.930(1)
$MnNb_{0.75}Ta_{1.05}Ti_{0.20}O_{6-\delta}$	0.961(2)	0.039(2)	0.065(1)	5.935(1)

4. La última pérdida de peso ($>750^{\circ}C$) observada en los análisis termogravimétricos de reducción (Fig. 6.16 y 6.17) corresponde a la reducción parcial de los cationes tetravalentes y pentavalentes presentes y aunque proporcionan un aumento de la cantidad de vacantes el proceso podría finalizar con la descomposición parcial de los materiales a temperaturas superiores. Estos procesos no aportan información adicional excepto que al no haberse observado dicha descomposición en ningún caso dan idea de la gran estabilidad de estos materiales a pesar de que la presión parcial de oxígeno alcanzada en estos experimentos es del orden de 10^{-38} atm. Por otro lado permite estudiar el efecto de una atmósfera reductora sobre muestras reducidas (ver apartado siguiente).

Los diagramas de difracción de rayos-X de los residuos obtenidos tras los experimentos de análisis termogravimétrico de reducción pueden observarse en las Fig. 6.19 a 6.20 junto con el compuesto de partida.

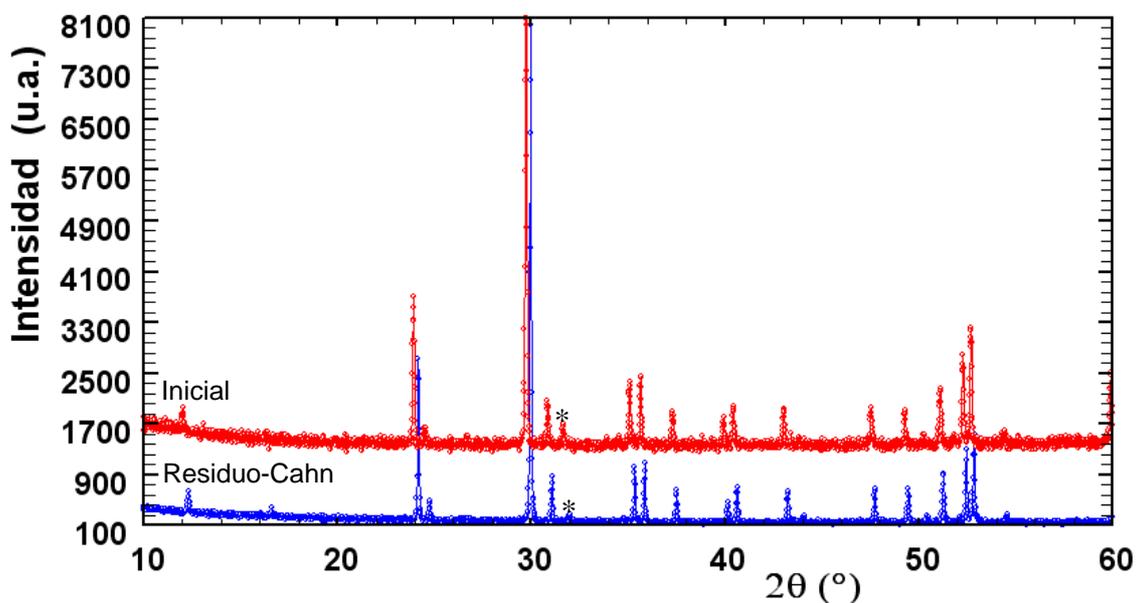


Fig. 6.19. Difractogramas de rayos-X del residuo al final del análisis termogravimétrico de reducción de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ $y=0.30$ (●) y del material inicial $y=0.30$ (●). El asterisco señala el pico de una segunda fase sin identificar muy minoritaria que ya estaba en la inicial.

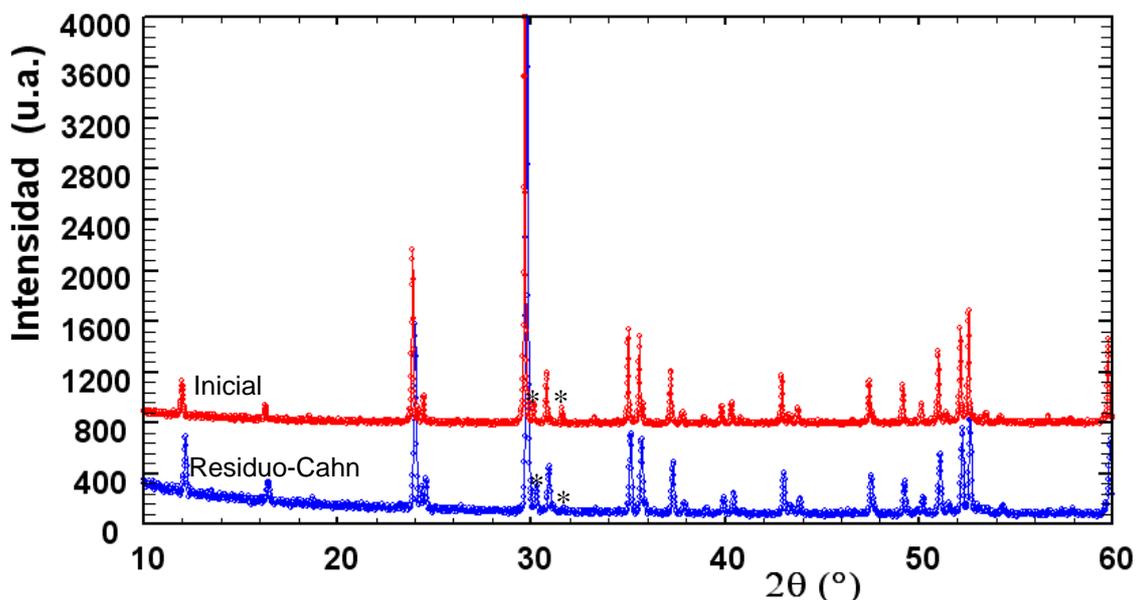


Fig. 6.20. Difractogramas de rayos-X del residuo al final del análisis termogravimétrico de reducción de $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{O}_{6-\delta}$ $y=0.20$ (●) y del material inicial $y=0.20$ (●). En el difractograma se muestra una pequeña fracción de segunda fase (que ya estaba en la inicial) sin identificar marcada con asterisco.

6.2. MUESTRAS PREPARADAS EN ATMOSFERA REDUCTORA: SÍNTESIS, ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO

La síntesis en condiciones reductoras de las muestras, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$, se ha llevado a cabo con el objetivo de generar una cantidad de vacantes mayor que las originadas tan solo por el efecto de la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} . Por analogía con los materiales estudiados en el Capítulo 5, el compuesto reducido puede formularse como $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ con $\delta \geq \lambda$ donde δ indica el contenido de vacantes de oxígeno ya presente en los materiales debido a la sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} mientras que se denotará por λ aquel que proviene del proceso de reducción llevado a cabo según lo que se describe a continuación.

6.2.1. Síntesis por método cerámico

La reducción de las muestras se llevó a cabo mediante tratamiento en un horno tubular a 1423 K, con una velocidad de calentamiento de 2 K/min, bajo flujo de 5% H_2/Ar durante 48 h, manteniéndose el flujo de gas durante todo el tratamiento, incluido el enfriamiento hasta temperatura ambiente con el objetivo de obtener una reducción completa y homogénea. Como ocurría en el caso de $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$), dicho tratamiento de reducción provoca un cambio en el color de las muestras, que pasa de gris verdoso (cuando se prepara en aire) a gris oscuro, tal como se aprecia en la Fig. 6.21.

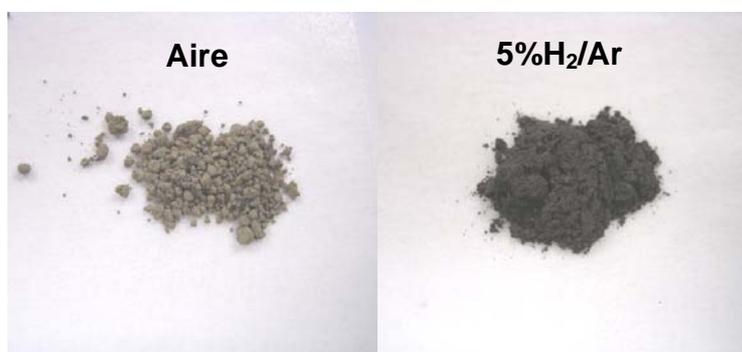


Fig. 6.21. Cambio de color del polvo de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ obtenido en aire y bajo flujo 5% H_2/Ar a 1423 K.

6.2.2. Análisis estructural

La caracterización estructural de la serie preparada en 5% H_2/Ar $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) se ha llevado a cabo utilizando la difracción de rayos-X. En todos los casos se ha realizado el refinamiento estructural por el método de Rietveld, comprobándose el carácter monofásico de las muestras. Al aumentar el grado de sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} , como ocurre en la muestra $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$, la reducción provoca la aparición de una segunda fase sin identificar muy minoritaria. La aparición de esta segunda fase puede indicar la existencia de un límite en el número de vacantes de oxígeno que la estructura es capaz de acoger o bien estar relacionado exclusivamente con la sustitución $\text{Ta}^{5+}/\text{Ti}^{4+}$, en cualquier caso el grado de sustitución máximo se encuentra en torno a $y = 0.2$, tal y como se pudo también observar para las muestras preparadas al aire.

En las Fig. 6.22 a 6.24 se muestran los ajustes de los datos experimentales utilizando como modelo estructural el aristotipo columbita descrito en el grupo espacial Pcan ($n^\circ 60$).

En las Tablas 6.15 a 6.17 se presentan los parámetros estructurales para las columbitas deficientes en oxígenos, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$, obtenidas mediante el método cerámico a 1423 K en condiciones reductoras.

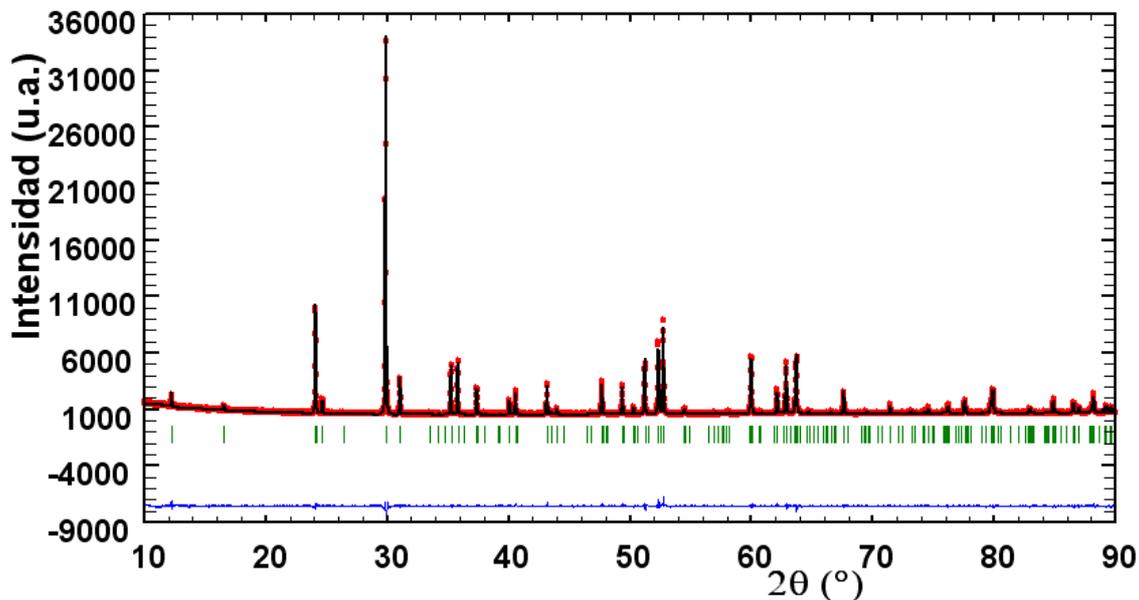


Fig. 6.22. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.15, sintetizada en 5% H_2/Ar a 1423 K.

Tabla 6.15. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio*	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.180(1)	0.3205(3)	0.3205(3)	0.3205(3)	0.395(2)	0.112(2)	0.127(3)
y/b	0	0.1620(1)	0.1620(1)	0.1620(1)	0.096(1)	0.081(1)	0.259(1)
z/c	1/4	0.7623(5)	0.7623(5)	0.7623(5)	0.437(3)	0.913(3)	0.595(2)
Occ.	0.5	0.875	0.075(1)	0.050(1)	1	1	1
*G.E. Pcan (n°60)							
a= 5.7544(1) Å, b= 14.4173(1) Å, c= 5.0855(0) Å, V= 421.91(1) Å ³							
R _p : 3.65%, R _{wp} : 4.75%, R _{exp} : 3.41%, R _{Bragg} : 3.97%, χ^2 : 1.94							
Composición: $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15(1)}\text{Ti}_{0.10(1)}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$							

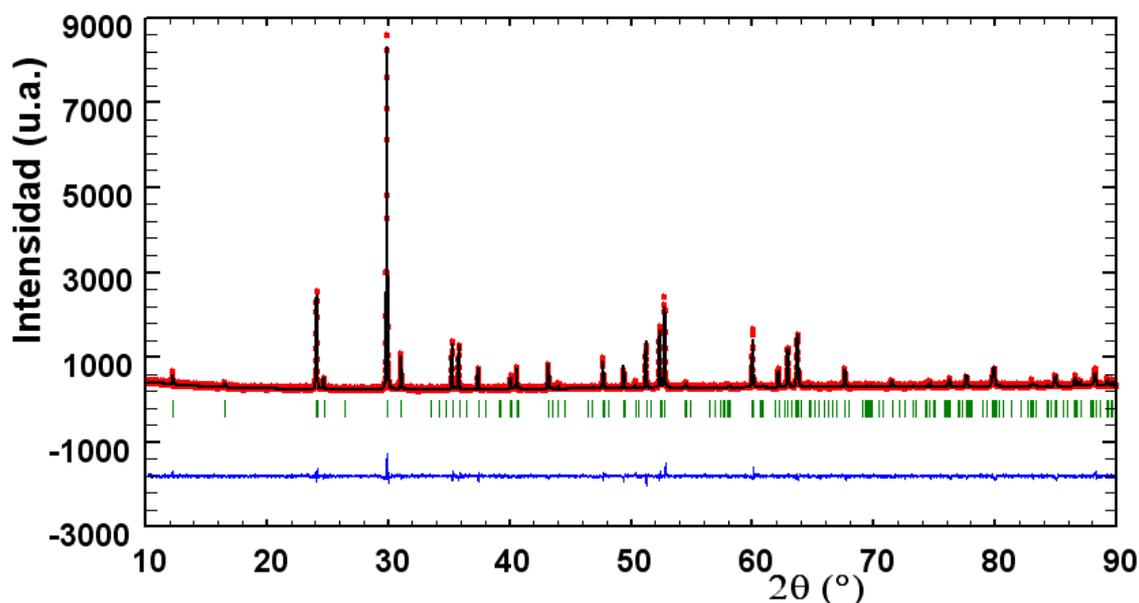


Fig. 6.23. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.16, sintetizada en 5% H_2/Ar a 1423 K.

Tabla 6.16. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$.							
Átomo	Mn	Nb	Ta	Ti	O1	O2	O3
Sitio	4c	8d	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.182(2)	0.3221(5)	0.3221(5)	0.3221(5)	0.411(3)	0.122(4)	0.140(4)
y/b	0	0.1617(2)	0.1617(2)	0.1617(2)	0.101(1)	0.086(1)	0.251(1)
z/c	1/4	0.7603(8)	0.7603(8)	0.7603(8)	0.457(3)	0.881(4)	0.594(4)
Occ.	0.5	0.875	0.050(1)	0.075(1)	1	1	1

*G.E. Pcan (n°60)
 $a = 5.7530(1) \text{ \AA}$, $b = 14.4061(2) \text{ \AA}$, $c = 5.0830(1) \text{ \AA}$, $V = 421.27(1) \text{ \AA}^3$
 Rp: 5.28%, Rwp: 6.63%, Rexp: 5.56%, R_{Bragg} : 5.99%, χ^2 : 1.42
 Composición: $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10(1)}\text{Ti}_{0.15(1)}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$

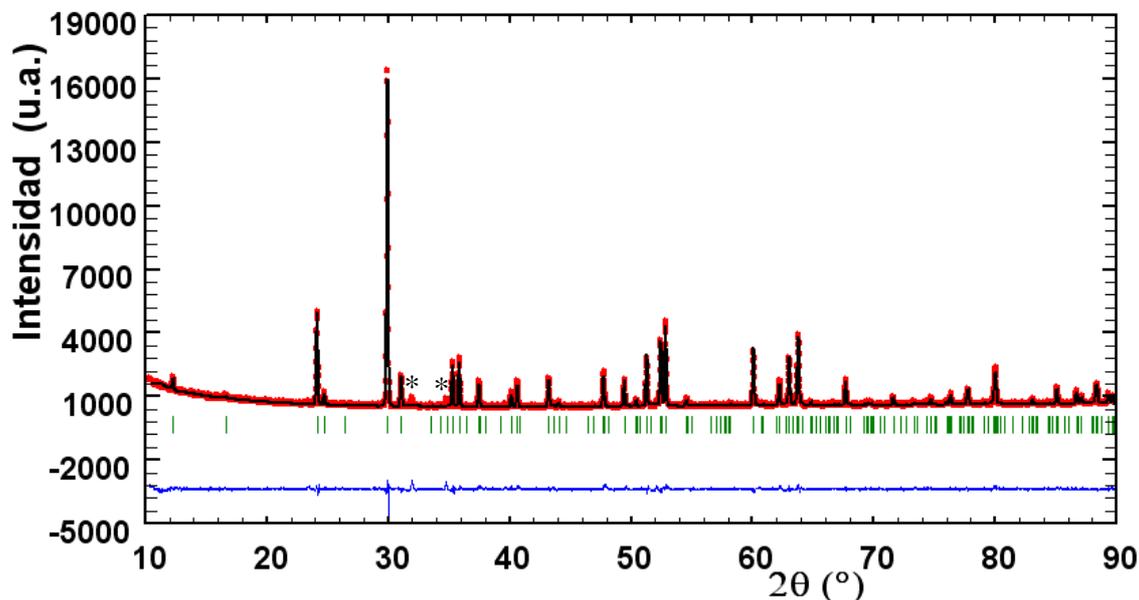


Fig. 6.24. Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de rayos-X de la columbita $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ al modelo estructural recogido en la Tabla 6.17, sintetizada en 5% H_2/Ar a 1423 K. El asterisco señala el pico de una segunda fase sin identificar muy minoritaria.

Tabla 6.17. Parámetros estructurales de $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$.						
Átomo	Mn	Nb	Ti	O1	O2	O3
Sitio	4c	8d	8d	8d	8d	8d
x/a	0.1772(4)	0.3195(5)	0.3195(5)	0.391(3)	0.102(3)	0.123(3)
y/b	0	0.1619(2)	0.1619(2)	0.099(1)	0.086(1)	0.258(1)
z/c	¼	0.7604(8)	0.7604(8)	0.442(4)	0.921(4)	0.601(3)
Occ.	0.5	0.850(5)	0.150(5)	1	1	1
*G.E. Pcan (n°60)						
a= 5.7479(1) Å, b= 14.3811(2) Å, c= 5.0786(1) Å, V= 419.81(1) Å ³						
Rp: 3.92%, Rwp: 5.37%, Rexp: 3.55%, R _{Bragg} : 3.99%, χ^2 : 2.29						
Composición: $\text{MnNb}_{1.70(1)}\text{Ti}_{0.30(1)}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$						

No se observa ningún cambio significativo respecto a la serie preparada en aire, aparte de una pequeña variación en los parámetros de red, como se aprecia en la Fig. 6.25. La reducción conlleva un desplazamiento de los máximos de difracción hacia menores ángulos indicando un progresivo aumento en los parámetros de red.

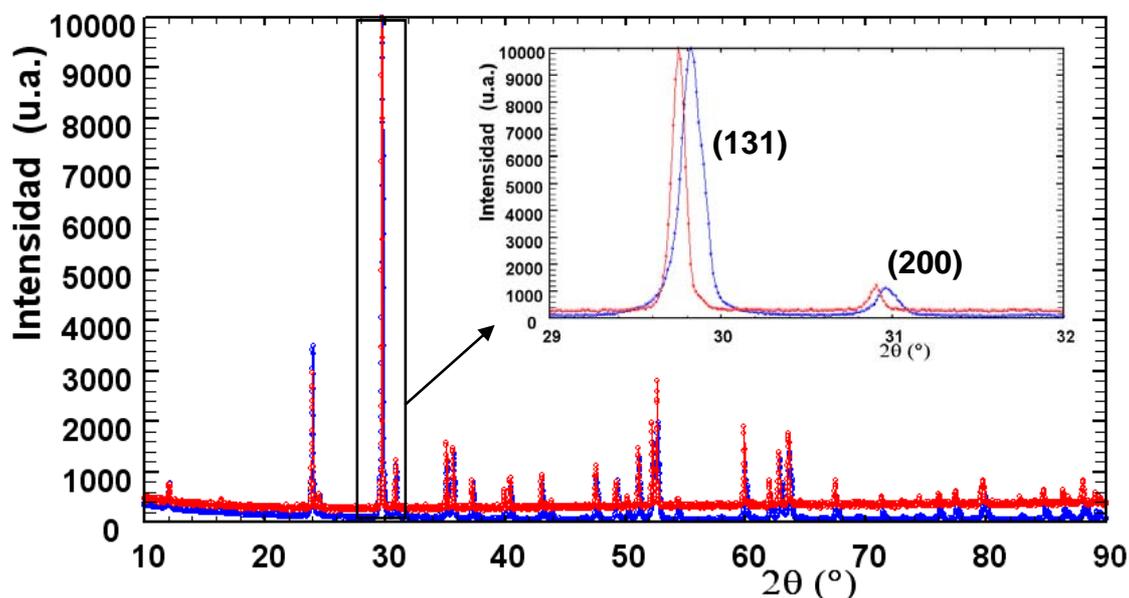


Fig. 6.25. Difractograma de rayos-X de la muestra $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.936}$ preparada en aire (•) y la preparada en condiciones reductoras $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.936-\lambda}$ (◦). El inset muestra la zona de 29 a 32° donde se aprecia con claridad el desplazamiento de los máximos (131) y (200) como consecuencia de la variación de los parámetros de red.

Al igual que en las muestras preparadas al aire, las muestras reducidas siguen la regla de Vegard tal y como se deduce de la Fig. 6.26. En la Tabla 6.18 se recogen los valores numéricos representados en la Fig. 6.26 junto con la variación del volumen de celda al reducir materiales de la serie $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$. Analizando en primer lugar la variación dentro de la serie reducida (ver también Fig 6.26) se observa una variación (disminución) lineal del volumen de celda por fórmula unidad con el aumento del contenido de Ti indicando que la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} ($V_r(\text{Ta}^{5+})= 0.64 \text{ \AA}$ y $V_r(\text{Ti}^{4+})=0.605 \text{ \AA}$ [2]) es, de nuevo, el factor dominante en esta variación. Téngase en cuenta que en condiciones reductoras la pequeña cantidad de Mn^{3+} que acompañaba la sustitución (ver apartado 6.1.3) habrá sido reducida, lo que provocaría un aumento del volumen de red y no una disminución.

En línea con esta afirmación puede observarse que, el volumen de celda de las muestras reducidas es mayor que el de las muestras preparadas al aire, este incremento de volumen de celda es relativamente pequeño pero significativo (veáse Tabla 6.18). Dos mecanismos son los posibles responsables de este efecto: 1) La reducción del Mn^{3+} , presente en las muestras sustituidas con Ti, a Mn^{2+} , ya que los radios iónicos de ambos cationes en entorno octaédrico son $r(\text{Mn}^{3+})= 0.65 \text{ \AA}$ y $r(\text{Mn}^{2+})=0.83 \text{ \AA}$ [2]; 2) la pérdida de energía de Madelung como consecuencia de la creación de vacantes aniónicas adicionales por la reducción de Mn^{3+} , dado que el efecto de las vacantes producidas por la sustitución aliovalente es común en ambas series .

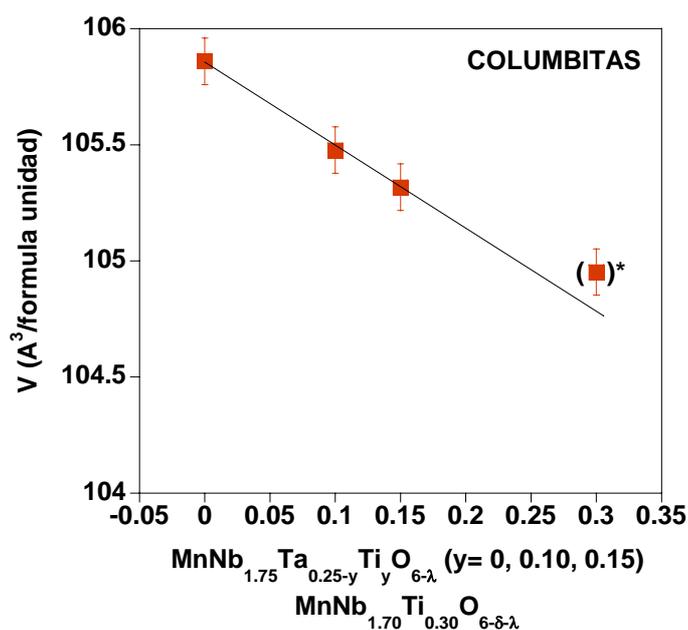


Fig. 6.26. Variación del volumen de celda (Å^3 , por fórmula unidad) en función del grado de sustitución para las muestras $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ preparadas en 5% H_2/Ar señalándose la linealidad observada para los tres primeros valores de y . La línea recta es guía para la vista y el asterisco señala que en esta composición aparece una segunda fase sin identificar muy minoritaria, la cual parece indicar que el grado de sustitución máximo está en torno a $y=0.2$.

Tabla 6.18. Volúmenes de celda por fórmula unidad [Å^3].			
Composición nominal	V fase preparada en aire	V fase preparada en 5% H_2 /Ar	Variación [%] ^a
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$	105.87(2)	105.86(2)	~0
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_{6-\delta}$	105.19(1)	105.48(1)	0.27
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$	104.91(1)	105.32(1)	0.39
$\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$	104.54(2)	104.95(1)	0.39
^a Variación del Volumen de fase preparada en aire a reducida [%]			

6.2.3. Análisis termogravimétrico

Con objeto de determinar la cantidad de vacantes generadas por el proceso de reducción en estos materiales preparados en las condiciones reductoras descritas en la Sección 6.2.1 se llevaron a cabo ensayos de reoxidación en aire. Téngase en cuenta que dicha reoxidación no afectará a las vacantes generadas por la sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} dado que se lleva a cabo a la misma presión parcial de oxígeno que se utilizó en la síntesis de los productos sustituidos (aire). Se utilizó un equipo de análisis termogravimétrico consistente en una balanza Cahn de alta precisión para investigar la serie de compuestos preparados en atmósfera reductora $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$.

En la Fig. 6.27 se representa a modo de ejemplo, el diagrama de difracción de rayos del residuo de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ tras la reoxidación. No se aprecia ningún cambio significativo en los difractogramas de las muestras antes y después de la reoxidación: de hecho en los residuos no aparecen en ningún caso impurezas que no estuvieran ya en el material inicial.

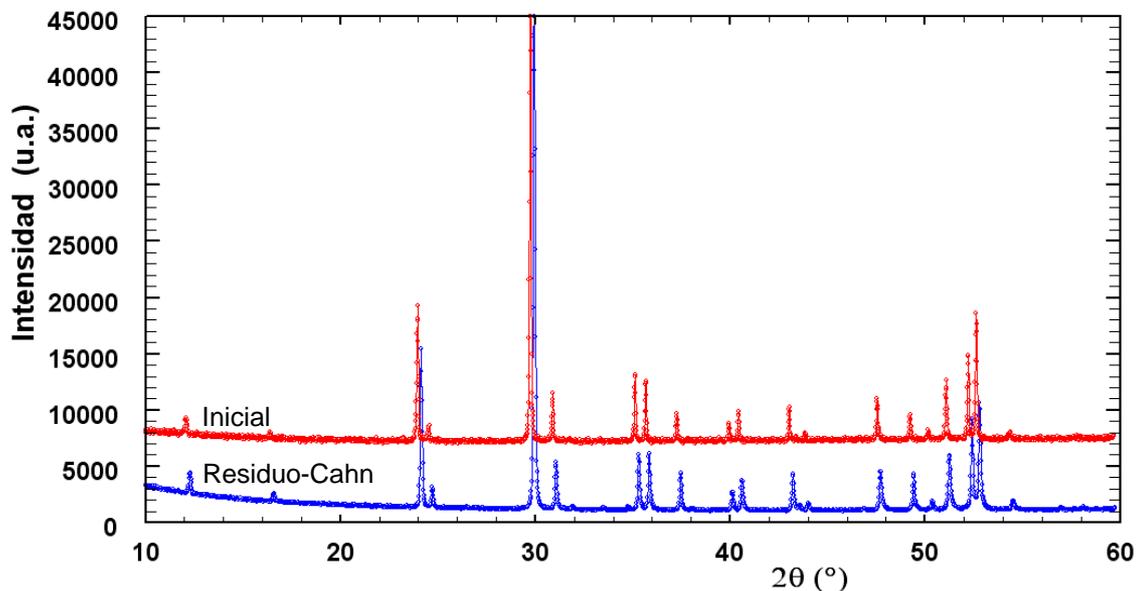


Fig. 6.27. Difractograma de rayos-X del residuo al final del análisis termogravimétrico de reoxidación de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ (●) y del material inicial (●).

El incremento de masa tras la reoxidación puede usarse para estimar el número de vacantes generadas durante el proceso de reducción y así conocer los estados de oxidación medio de los metales constituyentes en las fases reducidas. En estos experimentos, parte del polvo reducido a 1423 K en atmósfera de 5% H_2/Ar fue oxidado en aire hasta 1173 K con una velocidad de calentamiento de 2 K/min seguido de un tratamiento isoterma a esa temperatura durante 3 h.

En la Tabla 6.19 se recogen los valores de los parámetros δ (el contenido de vacantes de oxígeno ya presente en las columbitas preparadas al aire generadas por la sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+}) y λ (el contenido de vacantes de oxígeno debidas a la reducción de la fracción de Mn^{3+} originada en las condiciones de síntesis por dicha sustitución) deducidos de los valores obtenidos mediante el análisis termogravimétrico de reoxidación para la serie de compuestos $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ preparados en 5% H_2/Ar .

En cualquier caso si alguna fracción de Ti^{4+} , o Nb^{5+} se redujera en las condiciones de síntesis no alteraría el cálculo realizado pues es independiente del catión que se reduzca. No obstante los datos sobre $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ que se presentan en la Tabla 6.19 indican que cuando solo están presentes estos cationes la reducción es prácticamente despreciable en las condiciones de síntesis ($p\text{O}_2 \sim 10^{-20}$ atm). A más bajas presiones de oxígeno, por ejemplo a $p\text{O}_2 \sim 10^{-38}$ atm, utilizada en los análisis termogravimétricos de las muestras preparadas en aire si podría ser posible la reducción de probablemente Nb^{5+} , (ver Fig. 6.16a).

Tabla 6.19. Valores de los parámetros δ y λ determinados en $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$			
Columbitas preparadas en 5% H_2/Ar Contenido de oxígeno $\text{O}_{6-\delta-\lambda}$	δ	λ	Columbitas reoxidadas Contenido de oxígeno $\text{O}_{6-\delta}$
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6.0}$	~ 0	~ 0	$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6.0}$
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.925}$	0.069(1)	0.006(1)	$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.931}$
$\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.85}$	0.121(1)	0.029(1)	$\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{5.879}$

Los valores del parámetro δ obtenidos de los experimentos de análisis termogravimétricos de oxidación para los compuestos de la Tabla 6.19 ya fueron determinados por análisis termogravimétricos de reducción, cuyos resultados quedaron recogidos en la Tabla 6.13. Cabe destacar que los valores determinados por ambos tipos de análisis termogravimétricos (reducción y oxidación) están en un razonable acuerdo dentro de los errores experimentales.

De acuerdo con estas observaciones los datos obtenidos de los experimentos de reoxidación indican (veáse Tabla 6.19), que a medida que aumenta la sustitución parcial de Ta^{5+} por Ti^{4+} aumenta la cantidad de vacantes oxígeno que pueden crearse mediante reducción (medida por el parámetro λ), sin duda asociadas no solo a la eventual existencia de mayor cantidad de Mn^{3+} en el material sin reducir así como la mayor facilidad de reducir Ti^{4+} frente a Ta^{5+} o Nb^{5+} . Esto queda puesto de manifiesto por la casi despreciable reducción de la muestra $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6.0}$. En cualquier caso se pone de manifiesto también que $\delta \geq \lambda$.

6.3. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA

Para realizar el estudio de la conductividad eléctrica de los materiales de la serie preparada en aire y en condiciones reductoras, mediante la técnica de espectroscopia de impedancia, ha sido necesario preparar pastillas sinterizadas suficientemente densas, preferiblemente mayor del 90% respecto a la densidad cristalográfica. Para alcanzar estos altos grados de densidad relativa se hace necesaria una adecuada compactación y sinterización de los polvos.

El polvo de la serie preparada en aire, $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y \leq 0.30$ con $x \geq y$), obtenido por síntesis cerámica, se sometió a un proceso de molienda mecánica, utilizando un molino de bolas con recipientes y bolas de circona y acetona como medio dispersante durante 45 min para afinar el tamaño de grano y facilitar la posterior sinterización. El material molido se mezcló con dos o tres gotas de una disolución saturada de polivinilalcohol en agua, aproximadamente al 4% (PVA) que actúa como aglutinante. La mezcla resultante, una vez seca, se compactó en forma de pastillas cilíndricas utilizando un molde de 13 mm de diámetro aplicando 1.5 tons/cm^2 uniaxialmente.

Las pastillas en verde se sometieron a un calentamiento lento hasta 1173 K en aire con objeto de descomponer el PVA y un posterior tratamiento a la temperatura de síntesis 1423 K a 2 K/min durante aproximadamente 36 h, seguido de un enfriamiento lento dentro del horno. Tras este tratamiento térmico adicional se comprobó mediante difracción de rayos-X que en el proceso de sinterización de la pastilla el material no había habido sufrido ningún tipo de descomposición o cambio de fase.

Las densidades relativas determinadas a partir de las medidas de las dimensiones y peso de las pastillas están en torno al 94%; mientras que por el método de Arquímedes, utilizando agua como medio líquido, los valores encontrados son similares si bien siempre algo mayores, en torno al 97%.

Al igual que ocurría con el sistema $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$), en el caso de la sinterización de las muestras reducidas, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$, no es posible el uso de ningún aglutinante como el PVA, ya que el tratamiento en atmósfera reductora implicaría la contaminación de la muestra con carbón debido a la descomposición y reducción del material orgánico.

Por este motivo, el polvo de las muestras reducidas, obtenido por síntesis cerámica, fue sometido a un proceso de molienda mecánica en molino de bolas con recipientes y bolas de circonita y acetona como medio dispersante durante 45 min para afinar el tamaño de grano y facilitar la posterior sinterización. Una vez seca, la mezcla resultante se compactó en forma de pastillas cilíndricas utilizando un molde de 8 mm de diámetro en prensado uniaxial aplicando 1.5 tons/cm². Las pastillas en verde así obtenidas se sometieron a un tratamiento en 5% H₂/Ar a 1423 K a 2 K/min durante aproximadamente 48 h para su reducción completa y sinterizado, seguido de un enfriamiento lento dentro del horno. Se comprobó mediante difracción de rayos-X que durante este el proceso el material no sufre ninguna descomposición o degradación.

Las pastillas sinterizadas en 5% H₂/Ar presentan densidades aparentes en torno al 80% respecto a la densidad cristalográfica. La propia naturaleza del material reducido y la ausencia del aglutinante hacen que estas pastillas presenten densidades menores que las de los materiales sinterizados en aire.

6.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Fig. 6.28 se presentan las imágenes de SEM correspondientes a la superficie de pastillas sinterizadas en aire a 1423 K de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ (a), $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ (b), $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ (c) y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.05}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$ (d) tomadas a 1500 aumentos con 20 kV de voltaje.

Como se puede ver en las imágenes las pastillas presentan una compactación alta y una homogeneidad de la microestructura adecuada para la realización de medidas eléctricas. Hay que destacar en primer lugar el efecto positivo que tiene la sustitución parcial de Ta^{5+} por Ti^{4+} sobre el grado de sinterización de la muestra. Compárese cualquiera de las micrografías presentadas en la Fig. 6.28 con aquellas correspondientes a columbitas sin sustituir con Ti que se presentaron en el Capítulo 5 (Fig. 5.23), en las que los compactos no alcanzaban niveles de sinterización altos.

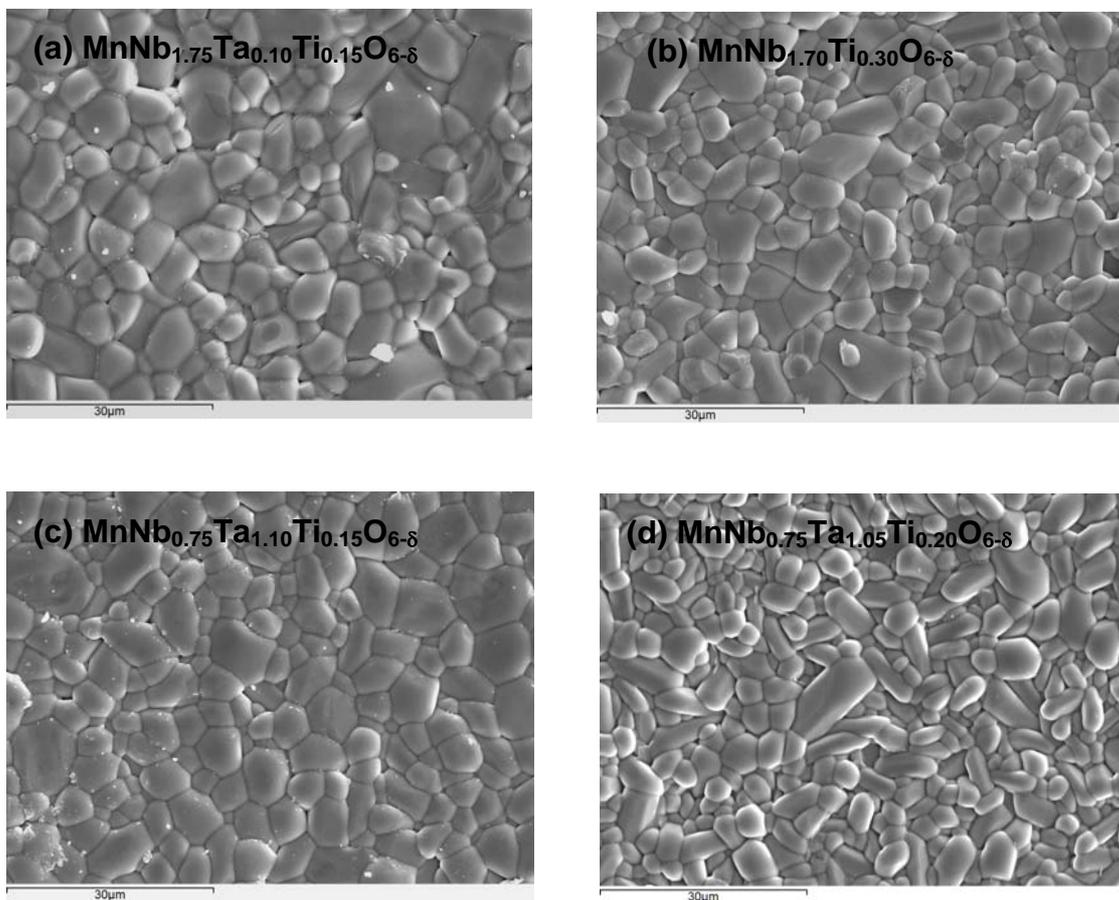


Fig. 6.28. Imágenes obtenidas por SEM de las superficies de las pastillas de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ (a), $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ (b), $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ (c) y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.05}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$ (d) sinterizadas en aire a 1423 K.

Por otro lado se ha determinado la composición de los materiales mediante EDX. De forma general, se observa que las relaciones de los elementos metálicos en todas las muestras están de acuerdo con las composiciones nominales correspondientes. Por ejemplo, para la muestra de composición nominal (a) $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ la fórmula estimada por EDX es $\text{MnNb}_{1.75(2)}\text{Ta}_{0.10(1)}\text{Ti}_{0.15(2)}\text{O}_{6-\delta}$, asumiendo un contenido de oxígeno próximo a la estequiometría ideal.

Los espectros de EDX muestran también que todos los granos tienen la misma composición y, por tanto, pertenecen a una única fase. A pesar de que en los difractogramas de rayos-X (Fig.6.1 a 6.10) se observa una pequeña cantidad de impureza, ésta no ha sido observada en ningún caso en las micrografías SEM.

En la Fig. 6.29 se muestra las imágenes de SEM correspondiente a la superficie de las pastillas de las muestras con composición nominal $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$, sinterizadas en atmosfera reductora (5% H_2/Ar) a 1423 K, tomadas a 1500 aumentos con 20 kV de voltaje. Como se observa en las imágenes, la sinterización en estos casos no es tan buena como en las muestras preparadas al aire, resultando compactos con una porosidad más elevada. Para todas las muestras sinterizadas en atmosfera reductora se alcanzan niveles de sinterización no muy altos, del orden de 80%.

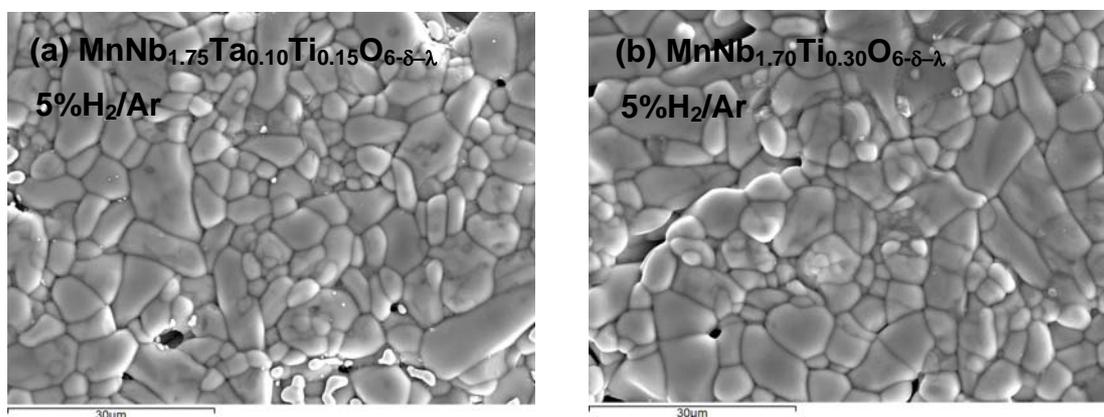


Fig. 6.29. Imágenes obtenidas por SEM de las superficies de las pastillas de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ sinterizadas en 5% H_2/Ar a 1423 K.

De nuevo, sobre estas pastillas, se ha realizado un análisis de la composición de la fase presentes mediante EDX. De forma general, se observa que las relaciones de los elementos metálicos en todas las muestras están de acuerdo con las composiciones nominales correspondientes. Por ejemplo, para la muestra con composición nominal $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$, la fórmula estimada por EDX es $\text{MnNb}_{1.74(1)}\text{Ta}_{0.11(1)}\text{Ti}_{0.14(1)}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$, asumiendo un contenido de oxígeno próximo a la estequiometría ideal.

Las medidas de EDX muestran también que todos los granos tienen la misma composición y por tanto pertenecen a la misma fase: al igual que en el caso de las muestras preparadas al aire, en aquellas muestras reducidas donde en el correspondiente diagrama XRD (Fig.6.22 a 6.24) aparecen picos de impureza, en las imágenes de SEM ni en los análisis EDX se detectan partículas con composición distinta de la nominal.

6.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

En esta Sección se presenta tanto el estudio realizado sobre la serie de muestras preparadas en aire como la serie preparada en condiciones reductoras.

Al igual que en otros muchos casos que se han presentado en Capítulos anteriores, los diagramas SAED obtenidos para la muestra preparada en aire de composición nominal, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$, representativa del margen rico en Nb, presentan violaciones de la simetría al aparecer máximos que son extinciones sistemáticas del grupo Pcan (0k0) con $k=2n+1$ y (h0l) con $l=2n+1$ (Fig. 6.30).

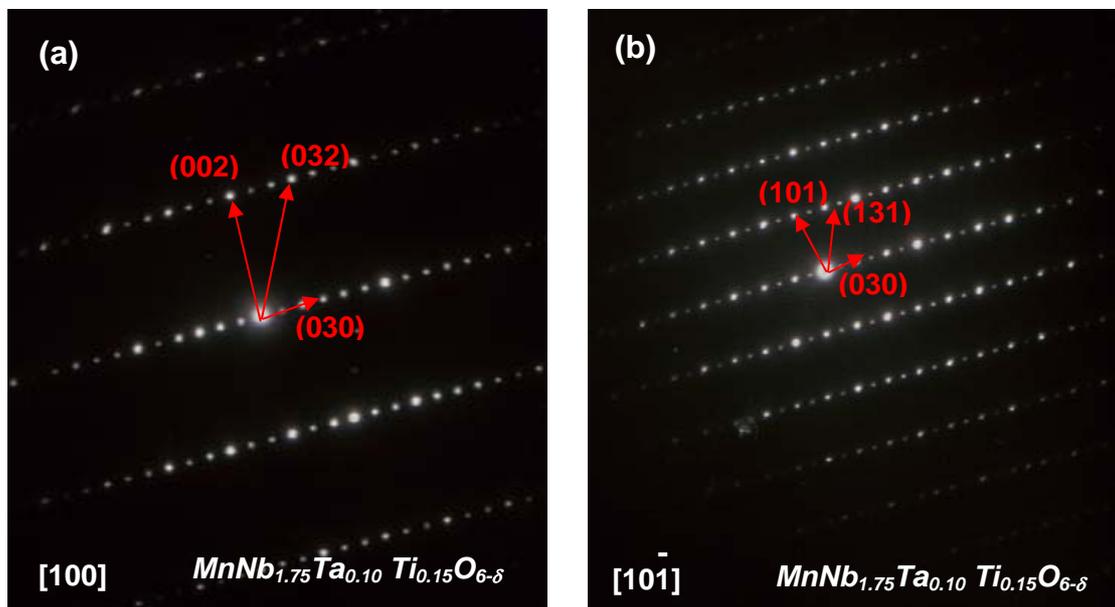


Fig. 6.30. Diagramas SAED de la columbita $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ preparada en aire, (a) tomado a lo largo del eje de zona $[100]$ y (b) a lo largo de $[10\bar{1}]$; los máximos $(0k0)$ con $k=2n+1$ y $(h0l)$ con $l=2n+1$ suponen una violación de la simetría P_{can} .

También en las micrografías de la columbita rica en tántalo, $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$, se observan reflexiones prohibidas por la simetría. Así, la Fig. 6.31a muestra el diagrama SAED tomado a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$, donde aparecen reflexiones del tipo $(0k0)$ con $k=2n+1$ y $(h0l)$ con $h=2n+1$ no permitidas para el grupo espacial P_{can} . Al girar el cristal a lo largo de la dirección $[010]$ (Fig. 6.31b) siguen apareciendo “spots” prohibidos, lo que permite descartar que se deban a doble difracción.

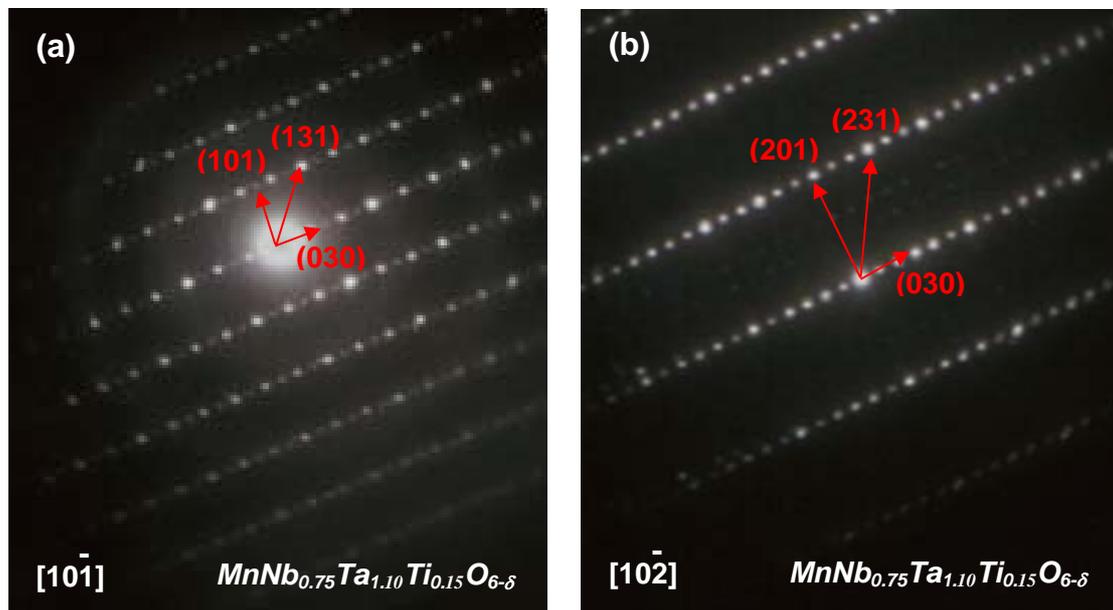


Fig. 6.31. Diagramas SAED de la columbita $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ preparada en aire, (a) tomado a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$ y (b) a lo largo de $[10\bar{2}]$; se observan “spots” prohibidos por simetría que no desaparecen al girar el cristal (ver texto).

Hay que señalar que en el caso de la composición $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ preparada en aire y $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ preparada en atmósfera reductora, han recibido una atención especial dado que a pesar de encontrarse en los diagramas de difracción de Rayos-X señales extras que han sido asignados a una fase secundaria, dicha fase no ha sido encontrada en el estudio por SEM. Ahora mediante difracción de electrones no se observan “spots” adicionales que indiquen que aquellas señales eran debidas a la formación de algún tipo de superestructura. No obstante, como ya es habitual sí se observan reflexiones que violan la simetría P_{can} , por ejemplo, $(h00)$ con $h=2n+1$ y $(0kl)$ con $l=2n+1$, (veáse Fig. 6.32).

Por otro lado las fases reducidas tampoco presentan, a diferencia de lo encontrado para $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$ (veáse Sección 5.4), señales extra que indiquen un cambio de orden en la celda de la columbita.

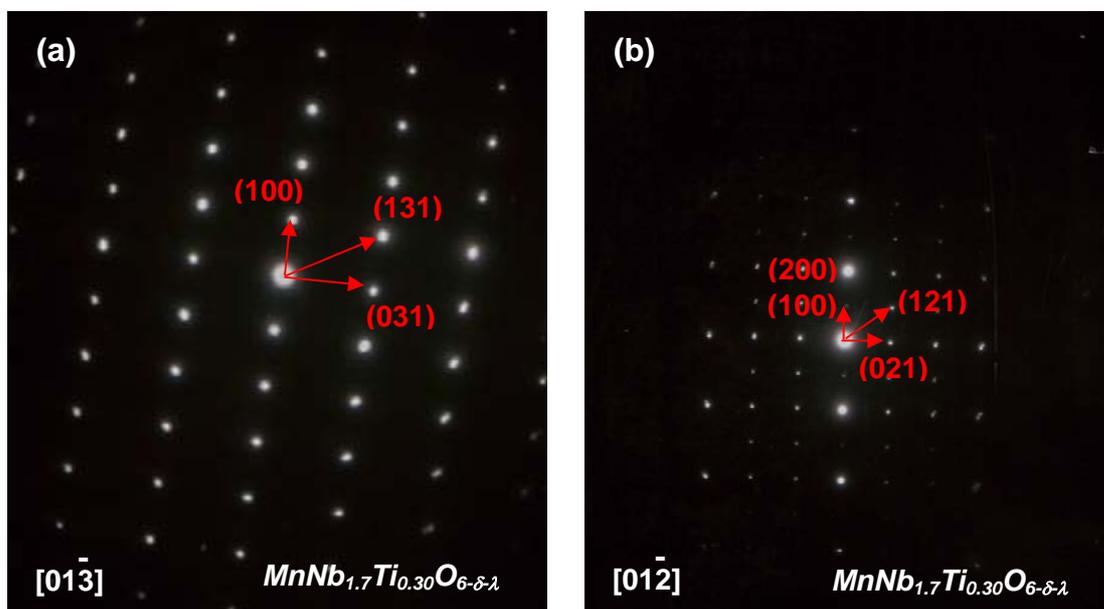


Fig. 6.32. Diagramas SAED de la columbita $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ preparada en 5% H_2/Ar , (a) tomado a lo largo del eje de zona $[01\bar{3}]$ y (b) a lo largo de $[01\bar{2}]$; los máximos $(h00)$ con $h=2n+1$ y $(0kl)$ con $l=2n+1$ suponen una violación de la simetría P_{6m} .

Así pues, se confirma que al igual que lo observado para otras columbitas estudiadas en esta Memoria, los materiales sustituidos con Ti^{4+} han de tener una simetría diferente a la generalmente aceptada para este tipo estructural. Haciendo uso de la información conjunta de todos los diagramas SAED que aparecen en esta memoria las simetrías más probables para describir la estructura columbita (sustituidas-Ti o no) ha de ser: $P_{6m}2_1$ (nº. 26), $P_{6m}2$ (nº. 28) o $P_{6m}2_1$ (nº. 51) [14].

6.5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

En este apartado se estudia el efecto que tiene la sustitución parcial del Ta^{5+} por Ti^{4+} sobre las propiedades magnéticas. Cabe destacar que las propiedades magnéticas de $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$) han sido estudiadas previamente [1].

En la Fig. 5.33a se representa la variación de la susceptibilidad magnética molar, χ_m , en función de la temperatura entre 2 y 300 K para $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$. En esta columbita sustituida-Ti se observa un ordenamiento antiferromagnético a baja temperatura con una temperatura de Néel (T_N) inferior a la columbita sin sustituir, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$, como se aprecia en la Sección 5.5 (pasando de ser $T_N \sim 6.3$ K en el caso de la columbita no sustituida a $T_N \sim 5.3$ K para la columbita sustituida-Ti con $y=0.2$ y $T_N \sim 4.3$ K con $y=0.3$ siendo $x \geq y$). Así pues, un aumento en el grado de sustitución implica una progresiva disminución de la temperatura de Néel. Esto sugiere que se debilita de alguna forma la interacción antiferromagnética de los iones manganeso, probablemente debido a la formación de vacantes oxígeno, y por tanto, tendrá repercusión tanto en las propiedades eléctricas (como se verá más adelante), en las ópticas (las muestras deficientes en oxígeno son de color negro, Fig. 6.21) y en las magnéticas.

Por otro lado, en la Fig. 5.33b se representa el inverso de la susceptibilidad magnética, $1/\chi_m$, frente a la temperatura para $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$. El ajuste (a alta temperatura, por encima de 100 K) de los datos experimentales a una recta en la que la susceptibilidad obedece una ley de Curie-Weiss, $\chi = (C/T - \theta)$, permite extraer el valor de la constante de Curie. Ésta resulta estar en torno a $C=4.15$ emu·K/mol, ligeramente inferior al valor de 4.30 emu·K/mol obtenido en el caso de la columbita sin sustituir, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ (ver también Tabla 5.12 de la Sección 5.5) y que estaría de acuerdo con la oxidación de cierta cantidad de Mn^{2+} (5 electrones desapareados, $C=4.37$) a Mn^{3+} (4 electrones desapareados, $C=3$), como consecuencia de la sustitución aliovalente. La formación de Mn^{3+} debido a dicha sustitución ya quedó también puesta de manifiesto en los resultados de los análisis termogravimétricos representados en la Sección 6.2 (ver también Tabla 6.13).

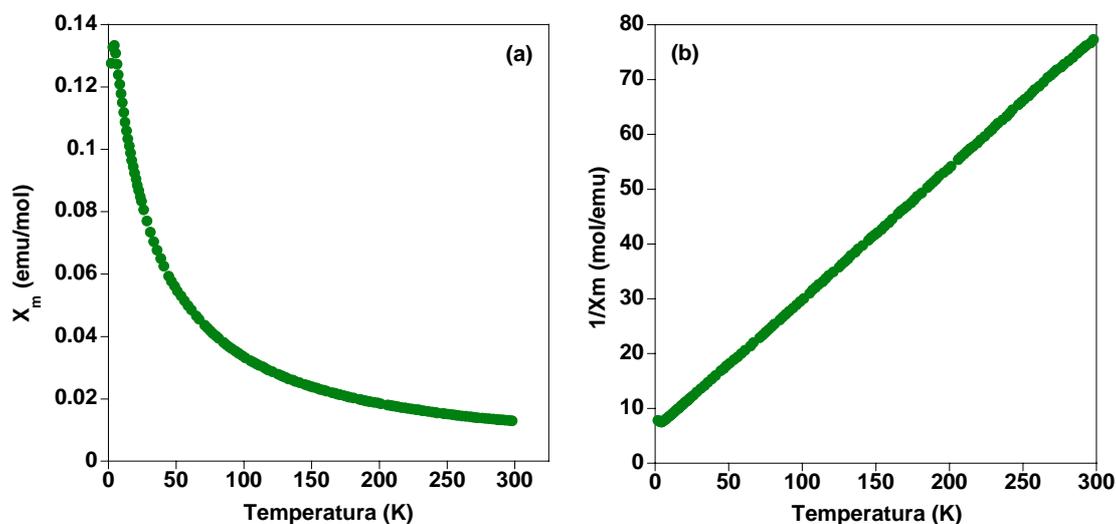


Fig. 6.33. Variación de la susceptibilidad magnética (a) y de su inversa (b) en función de la temperatura para la columbita $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ preparada en aire.

Por otro lado, también se han llevado a cabo el estudio de las propiedades magnéticas de su análoga reducida, $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$, con el fin de confirmar la reducción de cierta cantidad de Mn^{3+} a Mn^{2+} y que estaría de acuerdo con el aumento en el valor de la constante de Curie. Como quedó puesto de manifiesto en los resultados de los parámetros magnéticos recogidos en la Tabla 6.20, obtenidos del ajuste a alta temperatura de los datos experimentales a una recta en la que la susceptibilidad obedece una ley de Curie-Weiss, $\chi = (C/T - \theta)$ (Fig. 6.33).

En la Tabla 6.20 se recogen los valores de las constantes de Weiss (θ), las constantes de Curie efectivas ($C_{\text{Mn}^{2+}} + C_{\text{Mn}^{3+}}$), el intervalo de temperatura usado en la regresión lineal, la temperatura a la que aparece el máximo, temperatura de Néel (T_N) y los valores del momento magnético experimental a temperatura ambiente para la columbita sin sustituir preparada en aire ($\text{MnNb}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_6$), la sustituida-Ti en aire ($\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$) y la sustituida-Ti reducida en 5% H_2/Ar $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$.

Tabla 6.21. Parámetros magnéticos obtenidos para $MnNb_{1.75}Ti_{0.25}O_6$, $MnNb_{1.7}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$ y $MnNb_{1.7}Ti_{0.30}O_{6-\delta-\lambda}$.					
Composición Nominal	C (emu·K/mol)	θ (K)	Intervalo de T (K) ^a	T _N T(K) ^b	μ_{ef} (μ_B) ^c
$MnNb_{1.75}Ta_{0.25}O_6$	4.30(4)	-18.8	2-300 (100-300)	6.3	5.86(3)
$MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$	4.15(3)	-23.9	2-300 (100-300)	4.3	5.75(3)
$MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta-\lambda}$	4.23(4)	-22.9	2-300 (100-300)	4.5	5.80(2)

^a Los valores entre paréntesis corresponden al intervalo de temperatura usado en la regresión lineal. ^bT_N, Temperatura del máximo de susceptibilidad (K). ^cMomentos magnéticos efectivos a temperatura ambiente.

El contenido de Mn²⁺ y Mn³⁺ estimado a partir de las medidas magnéticas de diferentes muestras con igual y distinto contenido en titanio, está en torno al 90% y 10%, respectivamente. Sin embargo, estos valores son ligeramente mayores que los obtenidos por análisis termogravimétrico (ver Tablas 6.13 y 6.14); pero en cualquier caso confirman la presencia de Mn³⁺ en los materiales sustituidos-Ti.

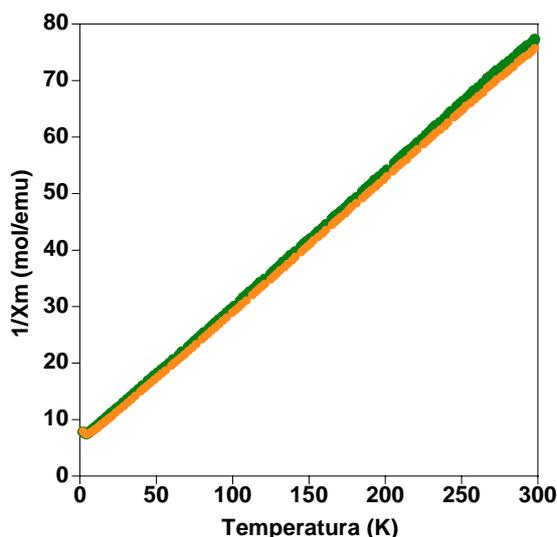


Fig. 6.33. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para $MnNb_{1.7}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$ (●) preparadas en aire y $MnNb_{1.7}Ti_{0.30}O_{6-\delta-\lambda}$ (●) en 5% H₂/Ar.

6.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica de las columbitas sustituidas con Ti, obtenidas por método cerámico, se ha llevado a cabo mediante Espectroscopía de Impedancia (apartado 6.6.1.) a diferentes temperaturas, para determinar cómo la conductividad es afectada por el tipo de atmósfera y las diferentes contribuciones del interior del grano y de la frontera de grano. Las muestras se han medido en la misma atmósfera utilizada para su síntesis: las iniciales al aire y las reducidas en una atmósfera reductora de 5% H_2/Ar , para evitar que sufran una oxidación durante la adquisición de datos a alta temperatura. Por otro lado, en el apartado 6.6.2 se presenta brevemente el estudio realizado por medidas de polarización de electrodos (*Ion-Blocking*) con objeto de analizar la existencia o no de movilidad de las vacantes de oxígeno creadas mediante la sustitución aliovalente.

6.6.1. Espectroscopia de Impedancia

Las medidas de impedancia se realizaron sobre las mismas pastillas que fueron estudiadas por SEM, sinterizadas con geometría cilíndrica con densidades aparentes próximas al 94-97% para el sistema preparado en aire y del 80% en el caso de las muestras preparadas en condiciones reductoras (5% H_2/Ar).

En el caso de las muestras preparadas en aire, las dos caras de las pastillas del material preparado se pintaron con pasta de platino y se curaron a 1173 K a 2 K/min para actuar como electrodo y asegurar un buen contacto eléctrico. En el caso de las pastillas del material preparado en 5% H_2/Ar los electrodos se recubrieron con una fina capa de oro de (99.99%) de 100 nm de espesor, usando un cañón de electrones (Pfeiffer, classic 250) en vacío ($2 \cdot 10^{-7}$ mbar).

Se aplicaron voltajes de 100 mV en corriente alterna, frecuencias entre 1 Hz y 1 MHz y temperaturas entre 1073 K y temperatura ambiente (sentido descendente), estabilizando cada valor de temperatura 20 min.

6.6.1.1. Comportamiento de la serie preparada en aire

A modo de ejemplo, en la Fig. 6.34 se representa la variación de la parte real de la impedancia frente a la frecuencia para varias temperaturas de ensayo entre 373 y 773 K para la muestra con composición nominal $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$. Como se observa, la resistencia disminuye conforme aumenta la temperatura, denotando un comportamiento típicamente semiconductor.

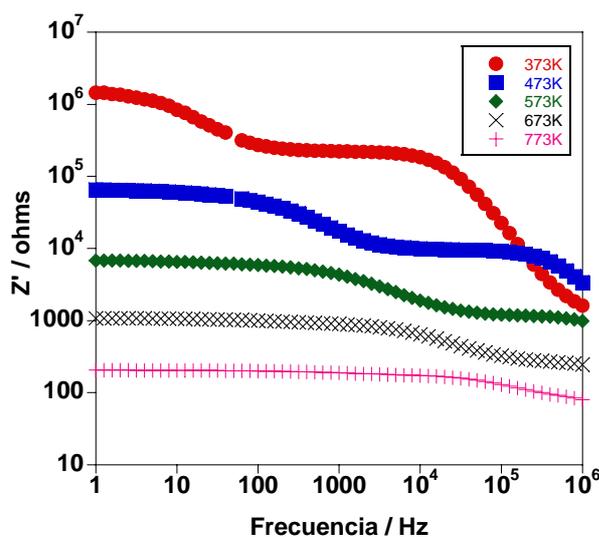


Fig. 6.34. Representación de la parte real de la impedancia frente a la frecuencia a distintas temperaturas para la muestra estequiométrica $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ en atmósfera de aire.

De dicha representación se puede obtener el valor de la conductividad total, si bien para separar la contribución de interior y frontera de grano es más conveniente la utilización de los diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z'). Con objeto de no ser muy repetitivo, se presentará tan solo una selección de diagramas de muestras representativas.

En la Fig. 6.35 se representan los diagramas de Nyquist para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0.15, 0.20$) y $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ obtenidos a diferentes temperaturas. A bajas temperaturas, por ejemplo a 373 K (Fig.6.35a) se distinguen claramente dos contribuciones, una de alta frecuencia cuya capacidad se encuentra en torno a 10^{-12} F·cm⁻¹ y otra de baja frecuencia cuya capacidad se encuentra en torno a 10^{-9} F·cm⁻¹. Ambas contribuciones pueden entonces ser asignadas a los procesos que tienen lugar en el interior (bulk = B) y frontera de grano (grain boundary = GB) respectivamente [15]. En los diagramas obtenidos a más altas temperaturas, por ejemplo a 653 K (Fig. 6.35b), se observan dos semicírculos con capacidades de alta frecuencia de 10^{-9} F·cm⁻¹ y de baja frecuencia de 10^{-5} F·cm⁻¹, por lo que son asignables a las contribuciones de frontera de grano y electrodo respectivamente [15]. El corte con el eje x a alta frecuencia del semicírculo asignado a la frontera de grano se corresponde con la resistencia debida al interior de grano. El comportamiento y los correspondientes valores de capacitancia obtenidos para $\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$, $\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$, $\text{MnNb}_1\text{Ta}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0.15, 0.20, 0.30$) son similares al descrito para la muestra $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0.15, 0.20$) y $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ (véase Fig. 6.36 a 6.39).

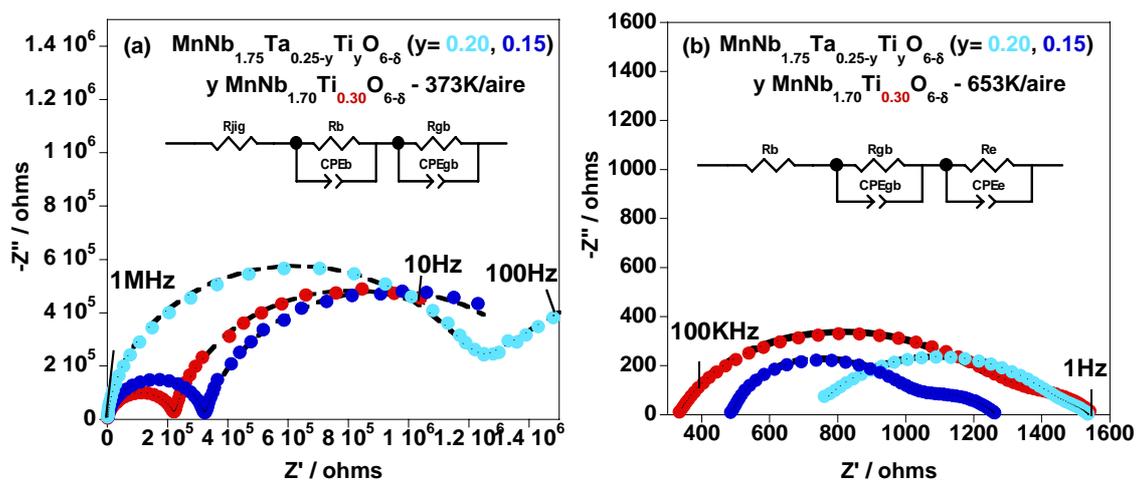


Fig. 6.35. Espectros de impedancia representativos para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0.15$ (●), 0.20 (●)) y $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ (●) a temperatura de ensayo de 373 K y 653 K, sinterizadas a 1423 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo.

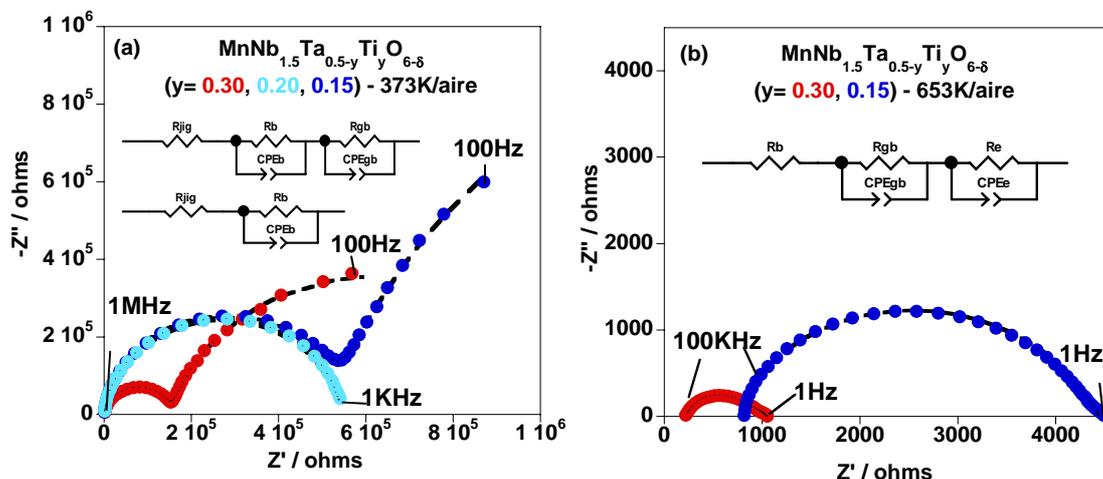


Fig. 6.36. Espectros de impedancia representativos para $\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0.15$ (●), 0.20 (●), 0.30 (●)) a temperatura de ensayo de 373 K y 653 K, sinterizadas a 1423 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo.

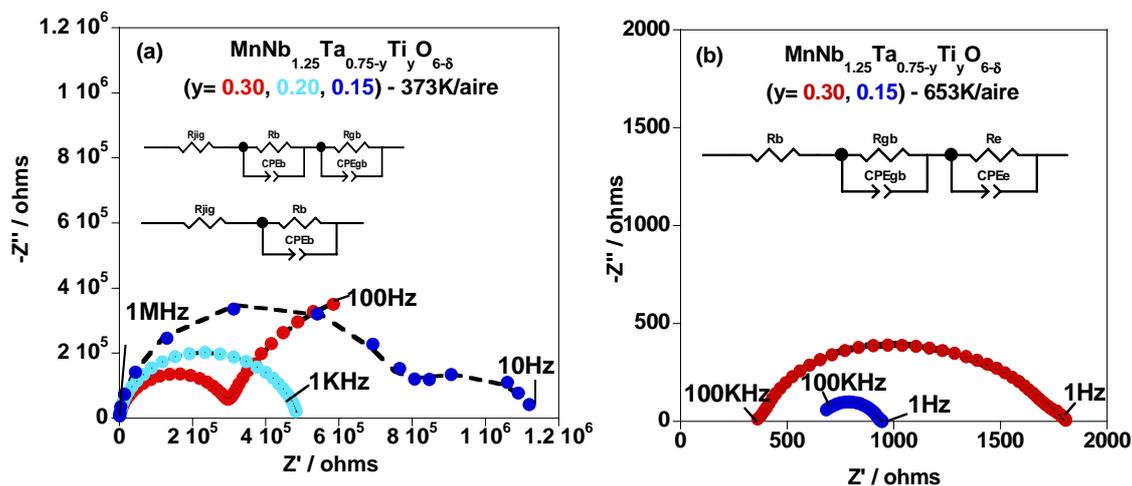


Fig. 6.37. Espectros de impedancia representativos para $\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0.15$ (●), 0.20 (●), 0.30 (●)) a temperatura de ensayo de 373 K y 653 K, sinterizadas a 1423 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo.

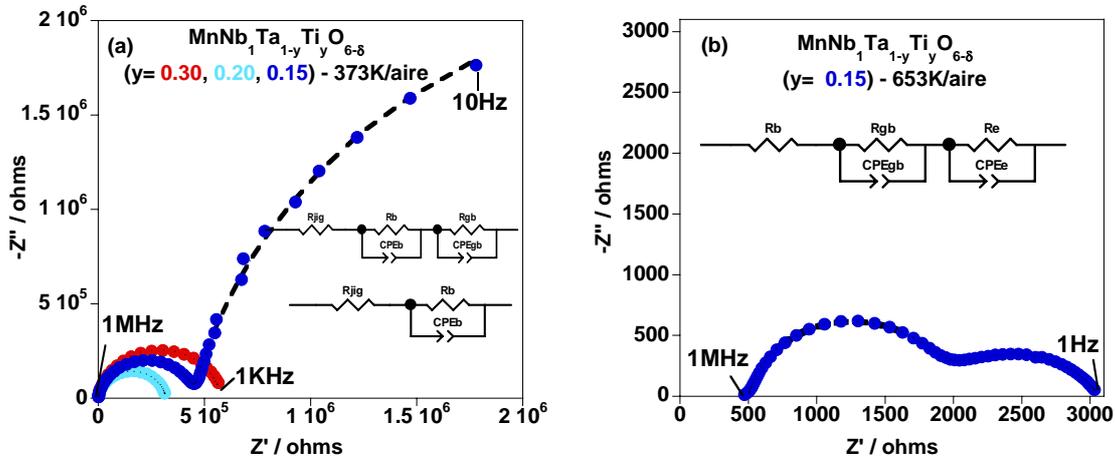


Fig. 6.38. Espectros de impedancia representativos para $\text{MnNb}_1\text{Ta}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0.15$ (●), 0.20 (●), 0.30 (●)) a temperatura de ensayo de 373 K y 653 K, sinterizadas a 1423 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo.

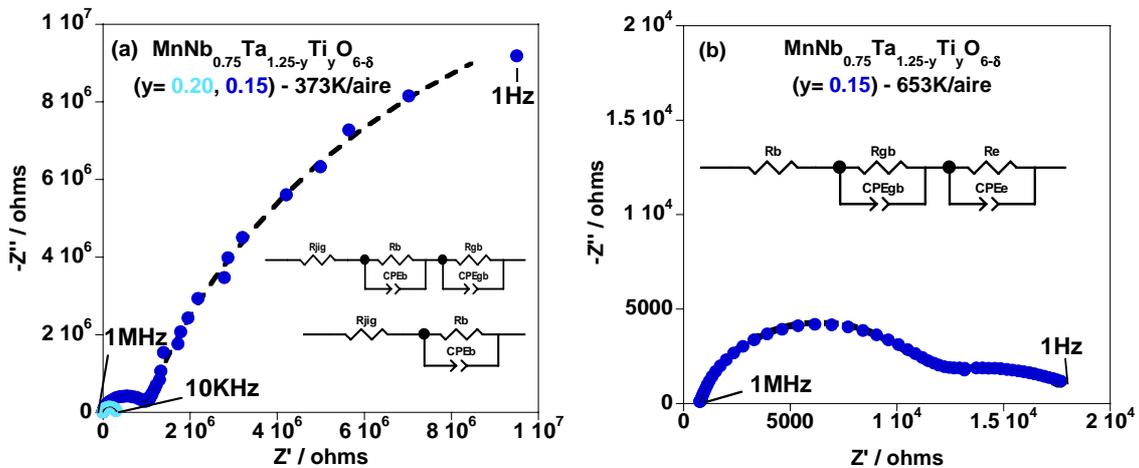


Fig. 6.39. Espectros de impedancia representativos para $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0.15$ (●), 0.20 (●)) a temperatura de ensayo de 373 K, 473 K y 653 K, sinterizadas a 1423 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo.

En la Tabla 6.22 se recogen los valores de C_B (Interior), C_{GB} (frontera de grano) y C_E (electrodo) obtenidos del ajuste de cada uno de los diagramas de Nyquist para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0.15, 0.20$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$, $\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$, $\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$, $\text{MnNb}_1\text{Ta}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ con ($y = 0.15, 0.20, 0.30$) a temperatura de ensayo de 373 y 653 K.

Tabla 6.22. Valores de C_B , C_{GB} y C_E para el sistema completo $MnNb_{2-x}Ta_{x-y}Ti_yO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($0 \leq y \leq 0.30$ con $x \geq y$) a temperatura de ensayo de 373 y 653 K.

Composición Nominal	$^{373K}C_B$	$^{373K}C_{GB}$	$^{673K}C_{GB}$	$^{673K}C_E$
$MnNb_{1.75}Ta_{0.25-y}Ti_yO_{6-\delta}$ con ($y= 0.15, 0.20$) y $MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$				
$MnNb_{1.75}Ta_{0.10}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$	$6.8 \cdot 10^{-12}$	$6.6 \cdot 10^{-9}$	$4.8 \cdot 10^{-9}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$
$MnNb_{1.75}Ta_{0.05}Ti_{0.20}O_{6-\delta}$	$4.4 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$7.9 \cdot 10^{-5}$
$MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$	$3.3 \cdot 10^{-12}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$
$MnNb_{1.5}Ta_{0.5-y}Ti_yO_{6-\delta}$				
$MnNb_{1.5}Ta_{0.35}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$	$3.8 \cdot 10^{-12}$	$6.4 \cdot 10^{-10}$	$8.2 \cdot 10^{-10}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$
$MnNb_{1.5}Ta_{0.30}Ti_{0.20}O_{6-\delta}$	$4.4 \cdot 10^{-12}$	----		
$MnNb_{1.5}Ta_{0.20}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$	$4.4 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$5.7 \cdot 10^{-6}$
$MnNb_{1.25}Ta_{0.75-y}Ti_yO_{6-\delta}$				
$MnNb_{1.25}Ta_{0.60}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$	$4.2 \cdot 10^{-12}$	$8.3 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-6}$
$MnNb_{1.25}Ta_{0.55}Ti_{0.20}O_{6-\delta}$	$4.7 \cdot 10^{-12}$	----		
$MnNb_{1.25}Ta_{0.45}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$6.3 \cdot 10^{-10}$	$9.3 \cdot 10^{-10}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$
$MnNb_1Ta_{1-y}Ti_yO_{6-\delta}$				
$MnNb_1Ta_{0.85}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$	$3.8 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
$MnNb_1Ta_{0.80}Ti_{0.20}O_{6-\delta}$	$4.4 \cdot 10^{-12}$	----		
$MnNb_1Ta_{0.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$	$4.2 \cdot 10^{-12}$	----		
$MnNb_{0.75}Ta_{1.25-y}Ti_yO_{6-\delta}$				
$MnNb_{0.75}Ta_{1.10}Ti_{0.15}O_{6-\delta}$	$3.3 \cdot 10^{-12}$	$6.7 \cdot 10^{-9}$	$6.3 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
$MnNb_{0.75}Ta_{1.05}Ti_{0.20}O_{6-\delta}$	$4.2 \cdot 10^{-12}$	----		
$MnNb_{1.45}Ta_{0.25}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$	$4.6 \cdot 10^{-12}$	----		
Las unidades de C vienen dadas en ($F \cdot cm^{-1}$).				

En la Tabla 6.23 se recogen algunos valores de los parámetros: conductividad ($^{1073K}\sigma$), capacidad (C) y energía de activación (Ea) obtenidos después del mejor ajuste con circuitos equivalentes para las contribuciones de Interior (“bulk”, B) y

frontera de grano (“*grain Boundary*”, GB) para el sistema completo $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($0 \leq y \leq 0.30$ con $x \geq y$).

Tabla 6.23. Parámetros para las contribuciones de Interior (B) y frontera de grano (GB) para $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($0 \leq y \leq 0.30$ con $x \geq y$) a 1073 K.				
Composición Nominal	$^{1073\text{K}}\sigma_B$	$^B E_a$	$^{1073\text{K}}\sigma_{GB}$	$^{GB} E_a$
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ con ($y = 0.15, 0.20$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$				
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.6	$3.0 \cdot 10^{-2}$	0.7
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.05}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	0.6	$6.1 \cdot 10^{-2}$	0.8
$\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.5	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.6
$\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$				
$\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	0.6	$9.2 \cdot 10^{-3}$	0.6
$\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.30}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	0.5	----	----
$\text{MnNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.20}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$	$8.9 \cdot 10^{-3}$	0.5	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.6
$\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$				
$\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.60}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	0.6	$8.5 \cdot 10^{-2}$	0.6
$\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.55}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.5	----	----
$\text{MnNb}_{1.25}\text{Ta}_{0.45}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$	0.6	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.6
$\text{MnNb}_1\text{Ta}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$				
$\text{MnNb}_1\text{Ta}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$	0.6	$1.3 \cdot 10^{-2}$	0.8
$\text{MnNb}_1\text{Ta}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	0.6	----	----
$\text{MnNb}_1\text{Ta}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	0.5	----	----
$\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$				
$\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	0.6	$5.2 \cdot 10^{-3}$	0.8
$\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.05}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{6-\delta}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.5	----	----
Las unidades son: σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y E_a (eV).				

En la Fig. 6.40 se muestra que la variación de la conductividad total medida en aire a una temperatura constante de 1073 K en función del contenido de tántalo para el sistema completo sustituido-Ti, $MnNb_{2-x}Ta_{x-y}Ti_yO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y = 0.20$), es prácticamente constante independientemente del contenido de tántalo, con valores de tres ordenes de magnitud mayor ($^{1073K}\sigma_{\tau} \approx 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que para el sistema sin sustituir con Ti que se presentó en el Capítulo 5, $MnNb_{2-x}Ta_xO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) ($^{1073K}\sigma_{\tau} \approx 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Hay que hacer notar que este mismo comportamiento ocurre para un contenido de titanio de $y = 0.15$ y 0.30 con $x \geq y$. Así pues, la conductividad de los productos sustituidos con Ti es mucho más alta que la de los no sustituidos e independiente de la relación Nb^{5+}/Ta^{5+} . Este hecho indica que dicha conductividad está dominada por los defectos extrínsecos (Mn^{3+} o vacantes) y no por la relación Nb^{5+}/Ta^{5+} que solo afectará a los defectos intrínsecos. Recordemos que en el Capítulo 5 concluimos ya que a altas temperaturas es más fácil crear Nb^{4+} y vacantes oxígeno que lo correspondientes para el tántalo.

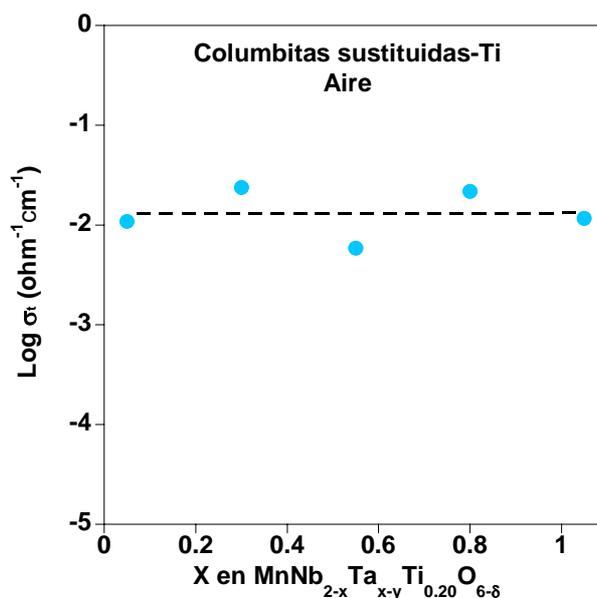


Fig. 6.40. Conductividad total del sistema completo $MnNb_{2-x}Ta_{x-y}Ti_yO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y = 0.20$) en función del contenido en tántalo a 1073 K.

En la Fig. 6.41 se representan el comportamiento tipo Arrhenius para la conductividad total medida en aire de una serie de muestras con diferente contenido en titanio y ricas todas en Nb: $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ con ($y= 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$. Los resultados siguientes han sido encontrados en series sustituidas con otra relación $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ pero solo se muestra la indicada a modo de ejemplo del comportamiento general encontrado.

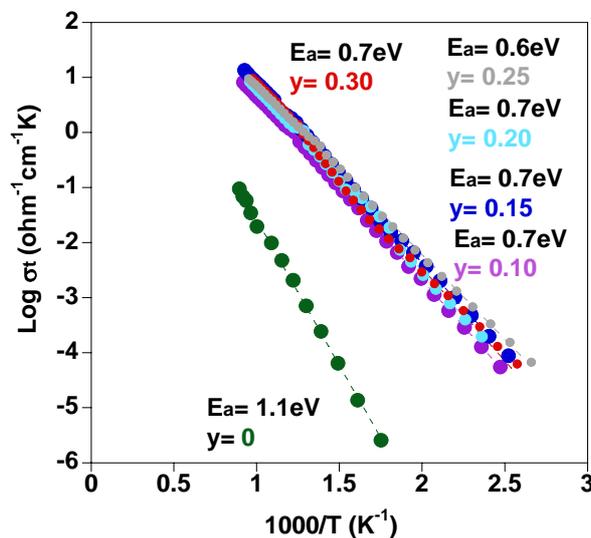


Fig. 6.41. Representación de Arrhenius para la conductividad total (B+GB) de las muestras $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y= 0(\bullet), 0.10(\blacklozenge), 0.15(\blacktriangle), 0.20(\blacklozenge), 0.25(\blacklozenge)$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ (\blacklozenge) en aire en función del inverso de la temperatura.

Si se compara la conductividad total en aire a 1073 K entre las muestras sustituidas-Ti y las muestras sin sustituir, se observa el efecto positivo que tiene dicha sustitución con Ti^{4+} sobre sus propiedades de conducción eléctrica, aumentando los valores de conductividad en aire en aproximadamente tres ordenes de magnitud, tal como se refleja en la Fig. 6.41. Por ejemplo, la comparación de la conductividad total a 1073 K entre $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} = 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} = 10^{-2} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) hace patente el efecto positivo que tiene dicha sustitución aumentando la conductividad eléctrica.

Este comportamiento debe estar relacionado o bien con el aumento del número de vacantes aniónicas y/o bien con la presencia de Mn^{3+} en las muestras sustituidas con Ti^{4+} , originadas ambas por la sustitución aliovalente según los siguientes mecanismos de compensación de carga en $MnNb_{1.75}Ta_{0.25-y}Ti_yO_{6-\delta}$ con ($y = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) y $MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta}$):



En cualquier caso, ambos factores influirían separadamente en las componentes iónicas y electrónicas de la conductividad.

La presencia de iones Mn^{3+} en las muestras sustituidas con Ti quedó demostrada a partir de los resultados obtenidos en las medidas termogravimétricas y de susceptibilidad magnética. Y de esa cantidad se deduce que la oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} por si sola no es capaz de compensar la deficiencia de carga introducida y así se supone la existencia de una cierta cantidad de vacantes de oxígeno según lo recogido en la Tabla 6.13 y 6.14 de la Sección 6.1.3, que no existe en las muestras sin sustituir, y por tanto la presencia de ambos tipos de defectos podría explicar los mayores valores de conductividad eléctrica, tal como se refleja en la Fig. 6.41. No obstante, hay que hacer notar que la conductividad total medida en aire para diferentes grados de sustitución presenta valores similares sin mantener una dependencia clara ni con el aumento de la cantidad de Mn^{3+} ni con el aumento de la cantidad de vacantes.

De las representaciones tipo Arrhenius se han extraído los valores de energía de activación (E_a) para el proceso de conducción. En este sentido, por ejemplo, comparando la E_a entre una muestra sin sustituir $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_6$ (1.05eV) y otra sustituida-Ti $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ (0.66eV) se observa el efecto positivo que tiene dicha sustitución con Ti^{4+} , disminuyendo los valores de energía de activación, tal como se refleja por ejemplo en la Fig. 6.41. Este ejemplo sirve de comportamiento general de toda la serie completa sustituida-Ti, $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$, donde ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y \leq 0.30$ con $x \geq y$). Por otro lado, para determinar la naturaleza de los portadores se han realizado medidas de polarización de electrodos (*Ion-Blocking*) con objeto de estimar si existe alguna contribución iónica creada mediante la sustitución aliovalente.

6.6.2.1. Comportamiento de la serie preparada en atmósfera reductora

Se estudió el efecto que la reducción de parte del Mn^{3+} a Mn^{2+} de la serie $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y = 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ tiene sobre sus propiedades de conducción eléctrica. Recordemos que las medidas de análisis termogravimétricos descritas en la Sección 6.2.3 pusieron de manifiesto la presencia de una pequeña cantidad de Mn^{3+} y que su eliminación por reducción a Mn^{2+} y creación de vacantes adicionales podría favorecer la movilidad iónica a la vez que disminuir la electrónica siempre y cuando no se reduzcan el resto de metales presentes.

A modo de ejemplo, en la Fig. 6.42 se representa la variación de la parte real de la impedancia frente a la frecuencia para varias temperaturas de ensayo entre 333 y 733 K para la muestra $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$. Como se observa, la resistencia disminuye conforme aumenta la temperatura, denotando un comportamiento típicamente semiconductor.

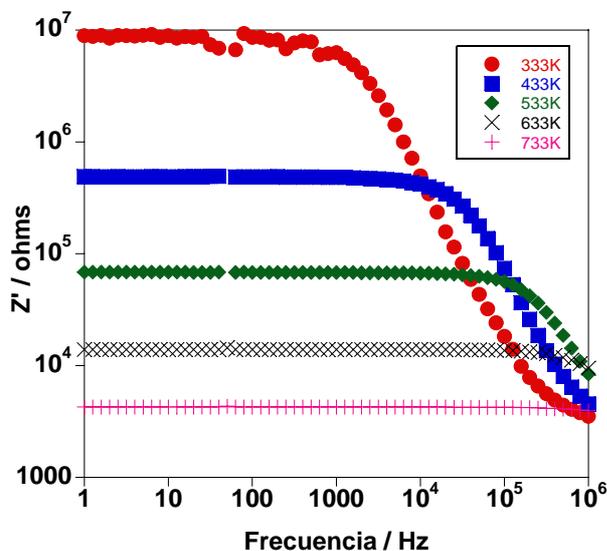


Fig. 6.42. Representación de la parte real de la impedancia frente a la frecuencia a distintas temperaturas para la muestra reducida $MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta-\lambda}$ en 5% H_2/Ar seco.

De dicha representación se puede obtener el valor de la conductividad total del material $MnNb_{1.70}Ti_{0.30}O_{6-\delta-\lambda}$ reducido bajo flujo de 5% H_2/Ar seco a 1423 K, si bien para separar las contribuciones a la conductividad total del interior de grano del material y las fronteras de grano es más conveniente la utilización de los diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z'), tal como se refleja en las Fig. 6.43 y 6.44.

En la Fig. 6.43 se representan algunos de los diagramas de Nyquist para $MnNb_{1.75}Ta_{0.15}Ti_{0.10}O_{6-\delta-\lambda}$ obtenidos a diferentes temperaturas. A bajas temperaturas, como ocurre en la medida a 373 K (Fig. 6.43a), aparece un semicírculo de alta frecuencia cuya capacidad ($3.6 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$) es asignada a una contribución de interior de grano (“ $bulk_1, B_1$ ”) [15].

A 573 K (Fig. 6.43b), se distinguen dos contribuciones, una de alta frecuencia cuya capacidad ($1.0 \cdot 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$) está relacionada con una contribución de interior de grano (B_1), y otra de baja frecuencia cuya capacidad ($8.0 \cdot 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$, B_1) presenta un valor excesivamente bajo para ser una contribución de frontera de grano teniendo en cuenta las relativamente altas densidades de las pastillas empleadas en las medidas de conductividad. No obstante, los valores de capacidad han sido determinados con una incertidumbre alta dado el extenso del solapamiento de ambas respuestas. Dicho valor de capacidad podría estar relacionado con una segunda fase minoritaria debido probablemente a una falta de homogeneidad en la reducción [15], dando por resultado zonas con mayor grado de reducción que otras. Por último, en los diagramas obtenidos a altas temperaturas, por ejemplo a 673 K (Fig. 6.43c), aparece un semicírculo de baja frecuencia cuya capacidad ($5.5 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$) es asignable a una contribución de interior de grano 2 (B_2) según la explicación anterior [15]. A esta temperatura sólo es posible distinguir el valor de resistencia del interior de grano 1 (B_1) a partir del corte con el eje real. En las medidas por encima de 793 K ya no es posible distinguir los valores de resistencia del interior de grano 1 y 2 (B_1 y B_2), ya que las frecuencias características de aparición de estos procesos se encuentra fuera del rango de medida del equipo, por lo que tan solo es posible obtener valores de conductividad total a partir del corte con el eje real.

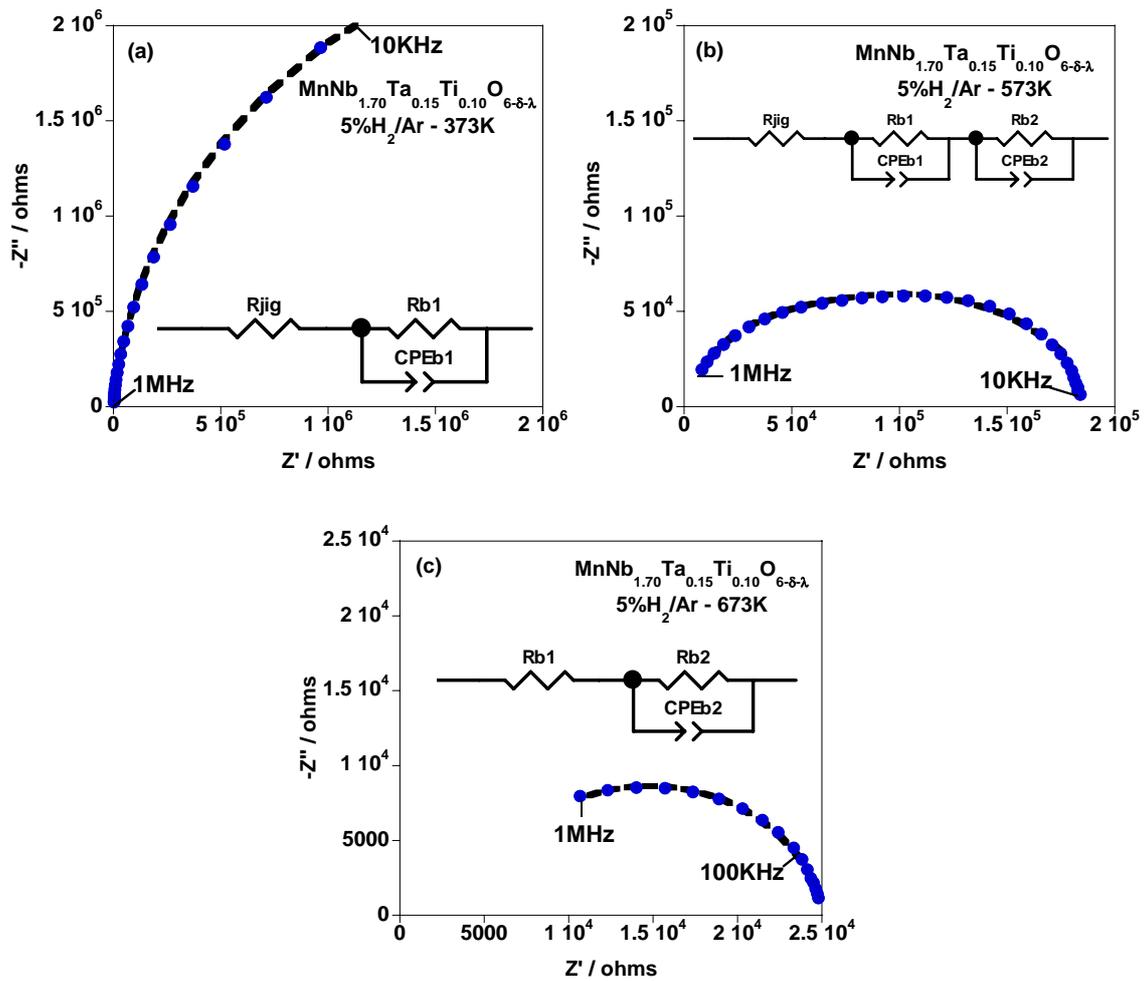


Fig. 6.43. Espectros de impedancia representativos para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ a temperatura de ensayo de 373 K, 573 K y 673 K, sinterizadas a 1423 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo).

En la Fig. 6.44 se representan los diagramas de Nyquist para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ obtenidos a diferentes temperaturas en atmósfera de 5% H_2/Ar . De la misma forma que para la muestra con composición $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$, de los correspondientes diagramas de Nyquist se obtienen los valores de capacitancias y resistencias correspondientes a los fenómenos observados; en este caso en los diagramas obtenidos se observa sólo una contribución que se encuentra dominada por el interior de grano 1 (B_1), pero en ningún caso es posible separar la contribución de la frontera de grano cuya resistencia parece haberse hecho muy pequeña en el proceso de reducción.

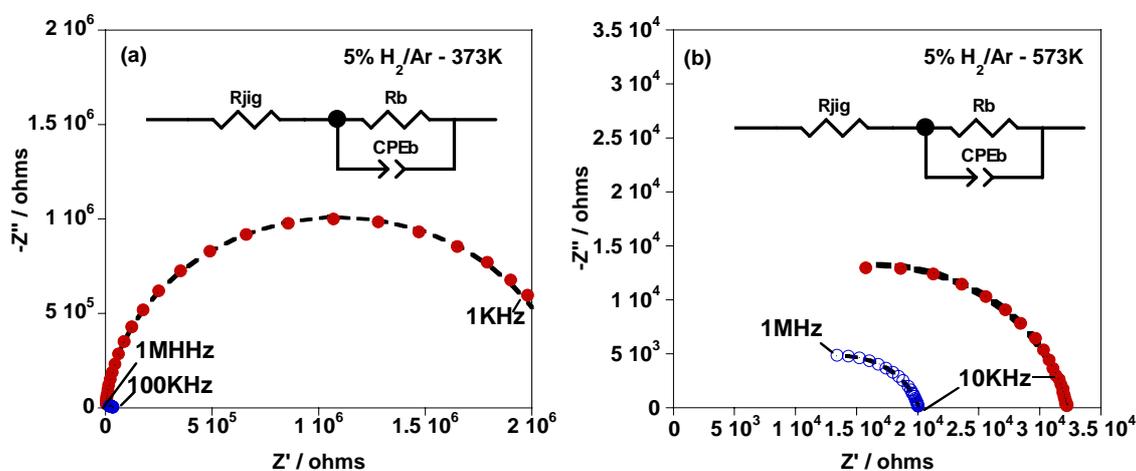


Fig. 6.44. Espectros de impedancia representativos para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\lambda}$ (\circ) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\lambda}$ (\bullet) a temperatura de ensayo de 373 K y 573 K, sinterizadas a 1423 K. En el inset se muestran los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist mientras que los datos calculados se representan mediante trazo discontinuo.

En la Tabla 6.23 se recogen los correspondientes valores de capacitancias C_{B1} (Interior 1) y C_{B2} (Interior 2) obtenidos del ajuste de cada uno de los diagramas de Nyquist para la serie $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y = 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ a temperatura de ensayo de 373, 573 y 673 K.

Tabla 6.23. Valores de C_{B1} y C_{B2} para la serie $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y = 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ a 373 y 573 K.				
Composición Nominal	373K C_{B1}	573K C_{B1}	573K C_{B2}	673K C_{B2}
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_{6-\lambda}$	$3.6 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$8.0 \cdot 10^{-11}$	$5.5 \cdot 10^{-12}$
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\lambda}$	$2.1 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$	----	----
$\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\lambda}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	----	----

Las unidades de C vienen dadas en ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$).

En la Fig. 6.45 se muestra, a modo de ejemplo, el comportamiento tipo Arrhenius para la conductividad total, interior de grano de la fase mayoritaria (B_1) y fase minoritaria (B_2) de las muestras reducidas $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ (a) y $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ (b) en 5% H_2/Ar seco para distintas temperaturas. De las pendientes procedentes de los ajustes de dichos datos a una recta se obtienen los valores las energías de activación (E_a) para los diferentes procesos de conducción (veáse también Tabla 6.24).

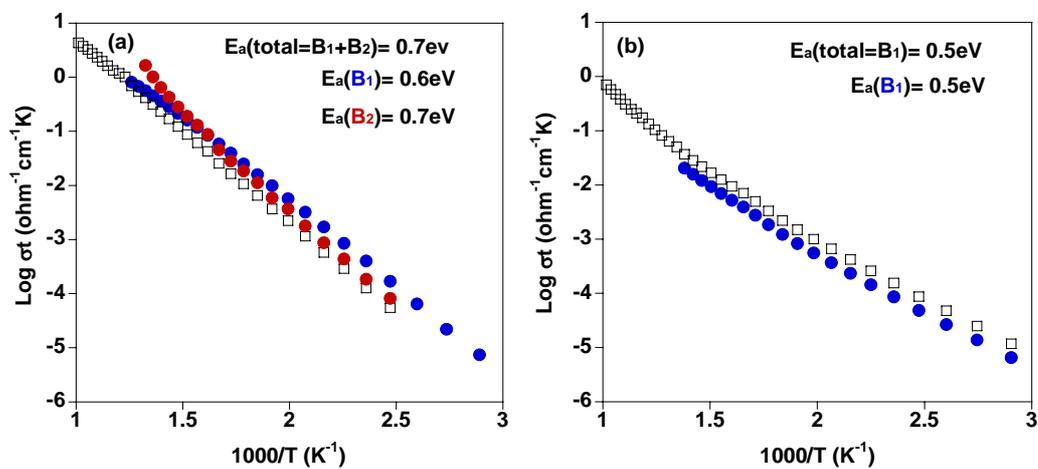


Fig. 6.45. Representación de Arrhenius para la conductividad total (B_1+B_2 , \square), interior de grano de la fase mayoritaria (B_1 , \bullet) y fase minoritaria (B_2 , \bullet) de las muestras reducidas $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ y $\text{MnNb}_{1.7}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ en 5% H_2/Ar seco en función del inverso de la temperatura.

En la Tabla 6.24 se recogen los valores de los parámetros de conductividad ($^{1073\text{K}}\sigma$), capacidad (C) y energía de activación (E_a) de cada uno de los materiales comentados, obtenidos después del ajuste con circuitos equivalentes para las contribuciones de Interior (Interior grano 1 y 2) a 1073 K para la serie con deficiencia de oxígeno $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y = 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$.

Tabla 6.24. Parámetros para las contribuciones de Interior de grano (B_1 y B_2) para la serie $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y= 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ a 1073 K.

Composición Nominal	$^{1073\text{K}}\sigma_{B1}$	$B_1 E_a$	$^{1073\text{K}}\sigma_{B2}$	$B_1 E_a$
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_{6-\lambda}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.6	$3.0 \cdot 10^{-2}$	0.7
Composición Nominal	$^{1073\text{K}}\sigma_t$	$t E_a$		
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\lambda}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	0.6	----	----
$\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\lambda}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.5	----	----

Las unidades son: σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y E_a (eV).

En el caso de las muestras sustituidas con Ti, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y= 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ siendo $\lambda \leq \delta = y/2$, la reducción en atmósfera de 5% H_2/Ar a 1423 K durante 48 h provoca una disminución en la conductividad total. Este hecho puede ser interpretado si se supone que la conductividad está dominada por una componente electrónica debida a la presencia de Mn^{3+} y el tratamiento en 5% H_2/Ar reduce este Mn^{3+} a Mn^{2+} por lo que los portadores de carga disminuyen. A modo de ejemplo, si se compara la conductividad total a 1073 K entre la muestra preparada en 5% H_2/Ar $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($^{1073\text{K}}\sigma_t \approx 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y la muestra preparada en condiciones atmosféricas $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ ($^{1073\text{K}}\sigma_t \approx 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), se observa el efecto negativo que tiene dicha reducción a sus propiedades de conducción eléctrica, disminuyendo los valores de conductividad en 5% H_2/Ar en aproximadamente dos ordenes de magnitud, tal como se refleja en la Fig. 6.46.

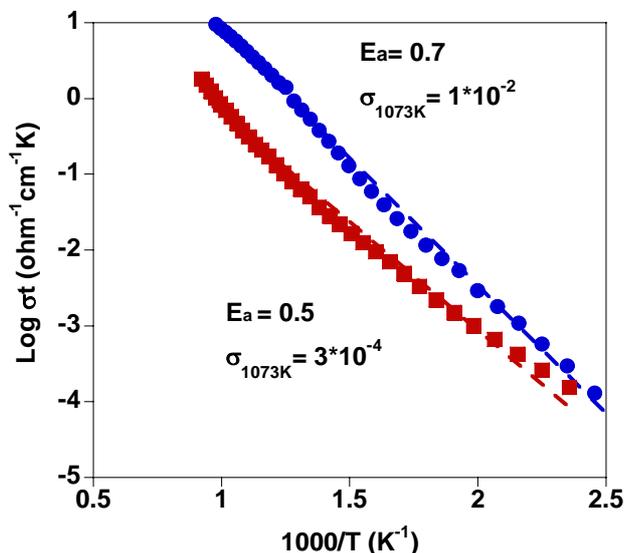


Fig. 6.46. Representaciones de Arrhenius de la conductividad total de la muestra $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta}$ medida en aire (\bullet) y reducida en 5% H_2/Ar (\blacksquare) en función del inverso de la temperatura. Las unidades de la energía de activación y conductividad vienen dadas en (eV) y ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) respectivamente.

En la Fig. 6.47 se representa la variación de la conductividad total a 1073 K en función del contenido de titanio para las muestra reducidas $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$. La tendencia observada es que a mayor contenido de titanio en las muestras reducidas la conductividad disminuye. Esta variación ha podido ser entendida cualitativamente gracias al conocimiento detallado de las concentraciones de Mn^{3+} en cada composición y bajo cada atmósfera.

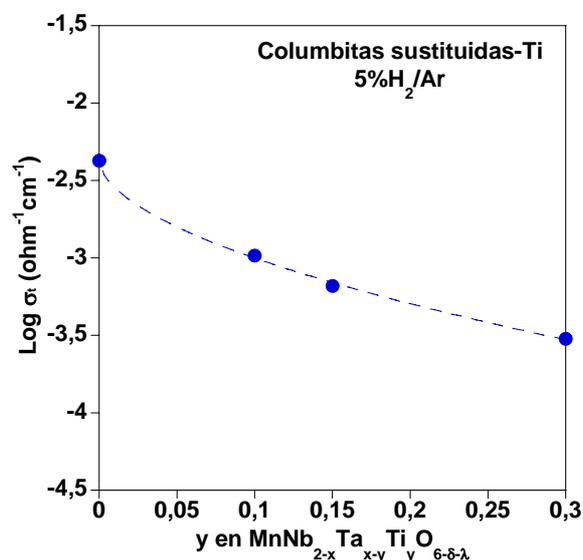


Fig. 6.47. Conductividad total de las muestras reducidas $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\delta}$ en función del contenido en titanio a 1073 K.

Las muestras preparadas en aire y sustituidas con titanio presentan todas una conductividad equivalente mientras que al reducir las muestras con mayor contenido en titanio sufren la disminución más grande de conductividad (Fig. 6.47). Aunque el hecho podría no tener un solo origen, uno de ellos puede comprenderse a la vista de los datos que se reflejan en la Tabla 6.25. La cantidad de Mn^{3+} generada por la sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} no se consigue reducir completamente en 5% H_2/Ar siendo el porcentaje de reducción a Mn^{2+} mayor a medida que aumenta el contenido en Ti^{4+} . Esto es, la presencia de Ti^{4+} en la estructura parece facilitar el mecanismo de reducción de Mn^{3+} a Mn^{2+} , probablemente porque favorece el tránsito de electrones a través de su estado Ti^{3+} . Y así en consecuencia a mayor grado de sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} , se consigue posteriormente en la reducción un mayor grado de aniquilación de los portadores Mn^{3+} .

Tabla 6.25. Cantidad de Mn^{3+} y porcentaje de reducción de las muestras $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0, 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ reducidas en 5% H_2/Ar.			
Composición Nominal	^aMn^{3+} generado por la sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+}	^bMn^{3+} reducido en la síntesis en 5% H_2/Ar	% de reducción de Mn^{3+} sobre el total
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$	0.003	~0	~0
$\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$	0.022	0.012	54
$\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$	0.086	0.058	67
<i>^a Los valores de Mn^{3+} corresponden al parámetro δ de la Tabla 6.13.</i>			
<i>^b Los valores de Mn^{3+} corresponden a 2λ de la Tabla 6.19.</i>			

Estos datos parecen apuntar por tanto a una contribución mayor de los defectos electrónicos a la conductividad de lo que lo hacen las vacantes oxígeno. En cualquier caso y para salir de dudas sobre si las vacantes juegan algún papel como portadores se presenta a continuación en el siguiente apartado datos complementarios obtenidos mediante experimentos de polarización de electrodos.

6.6.2. Conductividad electrónica

El análisis de la conductividad electrónica se realizó mediante el bloqueo de la posible conductividad iónica a través de la técnica de *Ion-Blocking* ya mencionada. En la primera parte de la sección analizaremos la contribución de las vacantes aniónicas, producidas mediante la sustitución parcial de Ta^{5+} por Ti^{4+} de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ (con un contenido en tántalo bajo) y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ (con mayor contenido en tántalo), en las propiedades electrónicas. A continuación se analizará el efecto producido en las pastillas una vez determinada su conductividad electrónica (*Ion-Blocking*) mediante XRD y SEM.

6.6.2.1. Medidas de *Ion-Blocking*

El método de medida precisa de la utilización de muestras altamente densificadas (~95% con respecto a la densidad cristalográfica), éstas fueron preparadas mediante el método cerámico tal como se describe en la Sección 6.1.1.

Cada experimento se realizó incrementando la polarización catódica en el interior de la cámara que se forma entre el material a analizar sellado sobre la pastilla de alúmina, disminuyendo así la presión parcial de oxígeno ($p\text{O}_2$) en la misma, desde 20 mV hasta 100 mV con intervalos de 20 mV y de ahí en adelante con intervalos 100 mV hasta aproximadamente 3 V en función de las características propias de cada pastilla debido a un problema cinético (es posible que las muestras no estén del todo estabilizadas y reducción del material a bajos valores de $p\text{O}_2$ con el paso del tiempo) y en el rango de temperatura de 1165-1020 K.

En las Fig. 6.48 y 6.49 se representan las curvas de equilibrio I-V (a) y la conductividad electrónica en función de la presión parcial de oxígeno obtenida por diferenciación de la curva I-V a partir de las medidas de *Ion-Blocking* (b) para dos pastillas de composición $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ a diferentes temperaturas (entre 1165 y 1020 K). En general, se puede observar que a bajos valores de $p\text{O}_2$ (región donde esperaríamos conductividad de *tipo-n* por reducción de Ti^{4+} la conductividad electrónica en estos materiales presenta un comportamiento que no depende de la presión parcial de oxígeno, como consecuencia del bajo valor que toma el exponente n . Asimismo, tampoco se observa ninguna tendencia clara en el comportamiento de la conductividad electrónica a medida que aumenta el valor de $p\text{O}_2$, por lo que no se puede interpretar una contribución *tipo-p* significativa en función de la presión parcial de oxígeno como sería esperable a altas presiones parciales de oxígeno por oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} .

Las medidas de *Ion-Blocking* indican que toda la conductividad medida corresponde con la total, lo que descarta la contribución de las vacantes oxígeno a dicha propiedad de transporte.

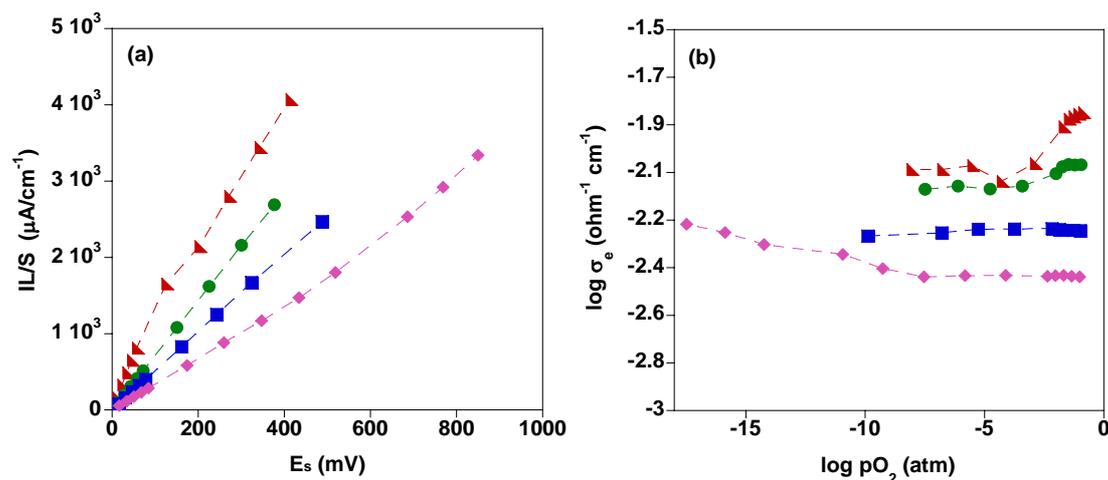


Fig. 6.48. Dependencia de la corriente electrónica a través de la muestra con polarización (a) y conductividad electrónica con $p\text{O}_2$ obtenido por diferenciación de la curva I-V a partir de las medidas de *Ion-blocking* (b) para $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ a 1165 K(\blacktriangledown), 1117 K(\bullet), 1069 K(\blacksquare) y 1020 K(\blacklozenge).

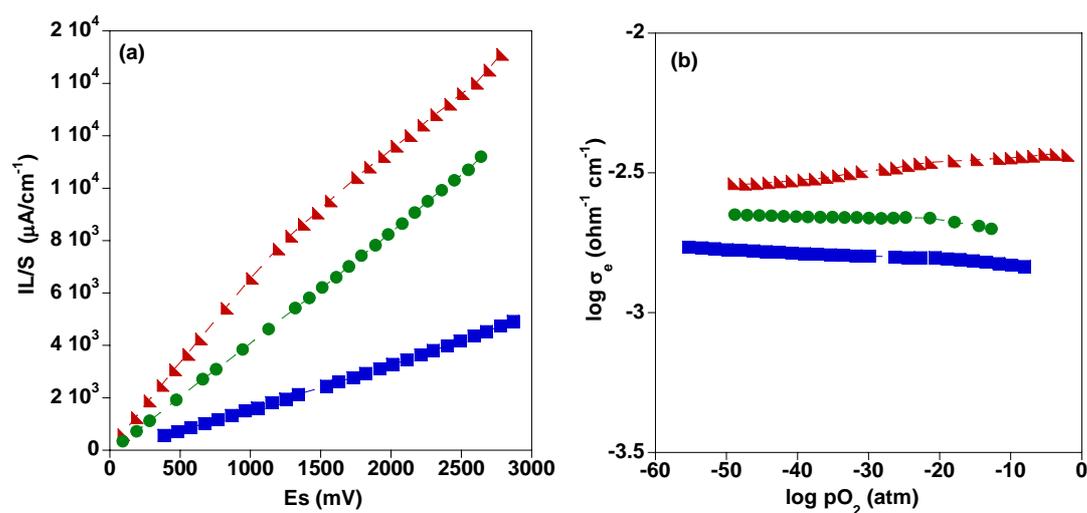


Fig. 6.49. Dependencia de la corriente electrónica a través de la muestra con polarización (a) y conductividad electrónica con $p\text{O}_2$ obtenido por diferenciación de la curva I-V a partir de las medidas de *Ion-Blocking* (b) para $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ a 1156 K(\blacktriangledown), 1106 K(\bullet) y 1060 K(\blacksquare).

En la Fig. 6.50 se representan los difractogramas de difracción de rayos-X de las pastillas $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ti}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$, una vez determinada su conductividad electrónica, observándose que las muestras después de ser sometidas a las condiciones experimentales operativas durante los experimentos de *Ion-Blocking* no han sufrido una reducción irreversible dado que realmente no se ha modificado la presión parcial por no haberse podido bombear oxígeno a través de un conductor electrónico.

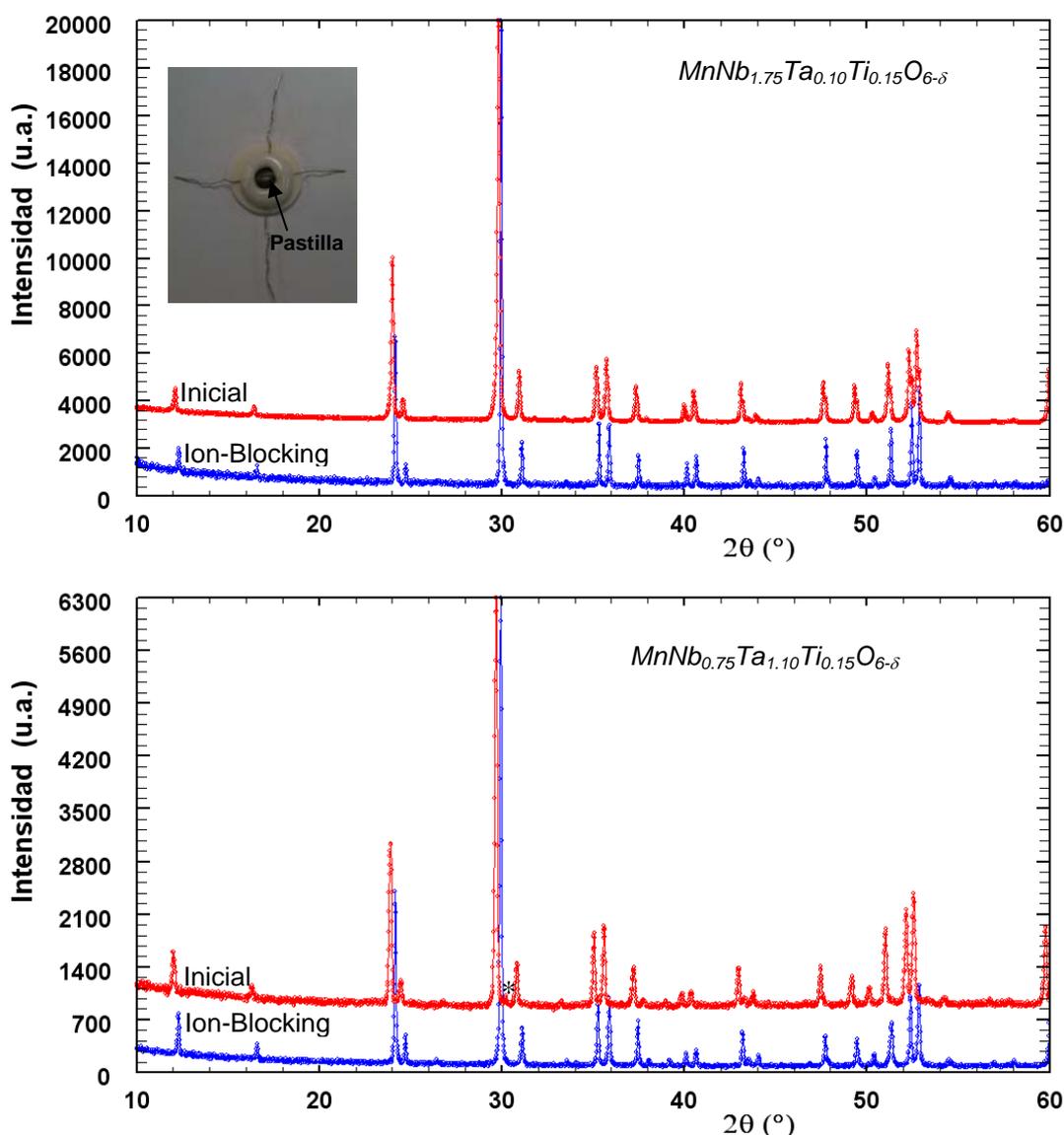


Fig. 6.50. Difractogramas de rayos-X de las pastillas $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ti}_{0.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{6-\delta}$ al final de la medida de *Ion-Blocking* (•) y del material inicial (•). En el difractograma (del material inicial) se muestra una pequeña fracción de segunda fase sin identificar marcada con asterisco.

Por otro lado, se ha estudiado mediante SEM la sección transversal de las pastillas tras haberse llevado a cabo la medida de *Ion-Blocking* con el objetivo de conocer los efectos de las condiciones experimentales y la posible degradación del material en la celda de *Ion-Blocking*, así como las segregaciones de fases secundarias o la reacción con los electrodos de Pt en condiciones reductoras. A modo de ejemplo, se han tomado los resultados obtenidos de la pastilla de composición $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.930(1)}$.

En la Fig. 6.51 se muestran las imágenes características de la microestructura de una pastilla con composición nominal $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.930(1)}$ sobre la que se ha trazado una línea en la que se llevará a cabo el análisis composicional, una vez determinada su conductividad electrónica (*Ion-Blocking*), tomadas a diferentes aumentos con 20 kV de voltaje. La imagen composicional (a) corresponde a la zona general de la pastilla a 70 A, (b) cámara interior y (c) cámara de aire de la pastilla a 1500 A.

Es importante resaltar que después del experimento de *Ion-Blocking* la composición encontrada en el interior de la pastilla refleja unos valores con una variación en los porcentajes de niobio, tántalo y titanio que están dentro del error experimental. Destacar que en la zona exterior de la cámara aire se detecta la presencia de Mn como consecuencia de la atmosfera oxidante generada por *Ion-Blocking*, mientras que el Nb se segrega en contacto con la pintura de Pt tanto en la zona exterior de la cámara interior como en la de aire.

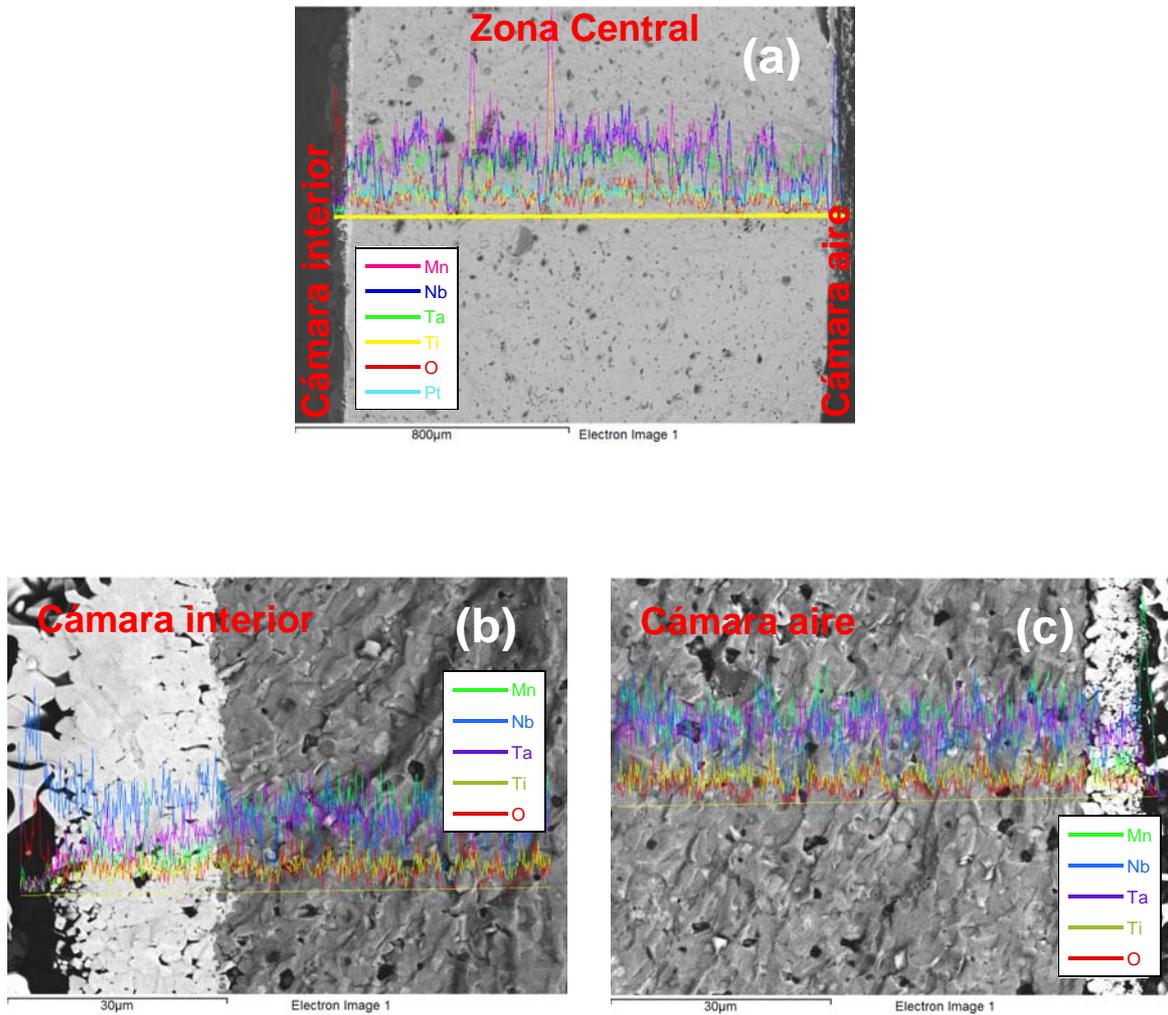


Figura 4.51. Micrografía electrónica de una pastilla con composición nominal $\text{MnNb}_{0.75}\text{Ta}_{1.10}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{5.930(1)}$ que muestra la línea sobre la que se llevo a cabo el análisis composicional, (a) zona general de la pastilla a 70 A, (b) cámara interior y (c) cámara de aire de la pastilla a 1500 A.

6.7. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha realizado un estudio del sistema completo $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y \leq 0.30$ con $x \geq y$) preparado en condiciones atmosféricas, con estructura columbita y así como de sus derivados reducidos $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$. Este estudio ha incluido la síntesis por método cerámico y su caracterización estructural, composicional, magnética y eléctrica.

- El grado de sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} tanto en el sistema preparado al aire como en 5% H_2/Ar está limitado a valores entre 0.20 y 0.30, ya que para este último, se obtienen ya pequeñas proporciones de segunda fase y la variación de los parámetros cristalinos en función del grado de sustitución deja de ser lineal.
- La sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} en condiciones atmosféricas ambientales induce a un aumento tanto en la compacidad (95%) como en la homogeneidad de la microestructura. Sin embargo, el proceso de reducción (5% H_2/Ar) no afecta tan positivamente a la sinterización resultando compactos con una porosidad más elevada (del orden de 80%) que sus homólogos preparado en aire.
- El estudio realizado mediante SAED tanto de las muestras preparadas en aire como para las reducidas indican que el grupo Pcan no es el adecuado para describir estas columbitas y se proponen los siguientes grupos: $\text{Pmc}2_1$ (nº. 26), $\text{Pma}2$ (nº. 28) o Pmma (nº. 51) como una mejor aproximación.
- Las medidas de susceptibilidad magnética de las muestras sustituidas-Ti preparadas en condiciones atmosféricas demostraron la presencia de cierta cantidad de Mn^{3+} . El aumento en el grado de sustitución provoca una progresiva disminución de la temperatura de Néel y de la constante de Curie

como consecuencia de la presencia creciente de Mn^{3+} . Por otro lado, la medidas de las propiedades magnéticas de sus análogos reducidos confirman la reducción de cierta cantidad de Mn^{3+} a Mn^{2+} y que estaría de acuerdo con el aumento de las constantes de Curie.

- Los diferentes experimentos cuyos resultados se muestran a lo largo de este Capítulo llevan a la conclusión de que la compensación de carga debida a la sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} en el sistema preparado en aire se produce mediante la combinación de dos mecanismos: la formación de vacantes aniónicas, que resulta predominante, y la oxidación de parte del Mn^{2+} a Mn^{3+} .
- La presencia de este Mn^{3+} introduce respecto al material sin sustituir un fenómeno de conducción electrónica mediante huecos (semiconductor de *tipo-p*), proporcionando valores de conductividad de aproximadamente tres ordenes de magnitud superiores ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} = 10^{-2} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) al material sin sustituir ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} = 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- Cuando la serie $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ es reducida en 5% H_2/Ar , se observa como la conductividad total disminuye aproximadamente dos ordenes magnitud ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} \approx 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) respecto a las preparadas en aire ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} = 10^{-2} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), debido a que los portadores de carga desaparecen a medida que se reduce el Mn^{3+} a Mn^{2+} .
- Las medidas de *Ion-Blocking* indican que toda la conductividad de las columbitas de manganeso sustituidas-Ti corresponde con la conductividad total, lo que descarta la contribución de las vacantes oxígeno a dicha propiedad de transporte.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. García-Alvarado, A. Orera, J.T.S. Irvine, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2310-2315.
- [2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A.*, 32 (1976) 751-767.
- [3] H. Weitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 380 (1971) 119-&.
- [4] O.V. Nielsen, B. Lebech, F.K. Larsen, L.M. Holmes, A.A. Ballman, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9 (1976) 2401-2411.
- [5] M.A. Wise, A.C. Turnock, P. Cerný, *N. Jb. Miner. Mh.*, 8 (1985) 372-378.
- [6] S.A. Gorzhevskaya, L.A. Grekulova, G.A. Sidorenko, *Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R.*, 173 (1966) 104-107.
- [7] A.I. Komkov, *Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R.*, 195 (1970).
- [8] J. Moreau, G. Tramasure, *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 88 (1965) B781-B390.
- [9] C. Roob, G. McCarthy, *JCPDS Grant-in Aid report.*, (1980).
- [10] H. Schröcke, *N.Jb.Mineral. Anh.*, 106 (1966) 1-54.
- [11] A.C. Turnock, *Can. Miner.*, 8 (1996).
- [12] H. Weitzel, *Zeitschrift Fur Kristallographie.*, 144 (1976) 238-258.
- [13] K. Brandt, *Arki Kemi. Mineral. Geol.*, 17a (1943) 1-8.
- [14] T. Hahn, "International tables for Crystallogry", A: space Group Symmetry (1996).
- [15] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 132-138.

CAPÍTULO 7

7. Conclusiones generales

En los últimos años la comunidad científica ha realizado un esfuerzo importante en la búsqueda de nuevos materiales, con estructuras cada vez más complejas, que presentan a la vez propiedades de conducción mixta iónica y electrónica (MIECs, *Mixed Ionic Electronic Conductors*). Este tipo de materiales tiene aplicaciones en campos importantes de la tecnología como componentes de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*) [1, 2], membranas de separación de oxígeno [3] y sensores de gas.

La característica fundamental de los conductores mixtos es que poseen conductividad electrónica e iónica (σ_e , σ_i) [4]. Se suele limitar el uso del acrónimo MIEC a aquellos materiales en los que σ_e y σ_i no difieren en más de dos órdenes de magnitud y en los que sus valores no sean demasiado bajos ($\sigma_e, \sigma_i > 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), aunque no son reglas estrictas.

Para que se produzca conducción iónica de oxígeno, los iones óxido tienen que moverse a través de una matriz densa de átomos. Para ello debe existir un espacio libre en la dirección del movimiento en la que pueda moverse el ión (de un tamaño del orden del radio iónico del mismo). A su vez, los iones deben tener la energía suficiente para salvar la barrera que pueda haber a esa difusión y debe existir un camino continuo a través del material en el que se cumplan las dos condiciones anteriores [5]. El transporte iónico puede ocurrir por varios mecanismos: vía vacantes, a través de posiciones intersticiales o por una combinación de ambas. Estos defectos iónicos (intersticiales y vacantes) se pueden generar, por ejemplo, por excitación térmica (defectos intrínsecos) y por cambios en la composición, bien sea por la acción de dopantes o por cambios en la estequiometría (defectos extrínsecos).

La conductividad electrónica (electrón/hueco) en materiales semiconductores ocurre generalmente bien a través de estados deslocalizados en la banda de conducción/valencia, o por saltos (“hopping”) entre estados localizados debida a mecanismos térmicos. La generación de portadores se produce por tres vías: excitación térmica que genera un par electrón/hueco a través del salto de electrones de la banda de valencia; el cambio en la estequiometría que induce la presencia de defectos extrínsecos en el material que pueden actuar como dadores o aceptores (las vacantes de oxígeno actúan como dadores y el oxígeno intersticial como aceptor) y los dopados, que introducen dadores o aceptores [6]. Esta última vía es la explorada intensamente en los materiales presentados en esta Memoria.

Precisamente los compuestos estudiados en este trabajo han resultado ser conductores mixtos, si bien con unas propiedades eléctricas más bien modestas.

Así pues, en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha abordado un estudio de la síntesis, caracterización estructural y eléctrica de los sistemas $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$, $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ con ($0 \leq x \leq 2$) y algunos derivados sustituidos-Ti con diferentes composiciones. A continuación, se resumen las conclusiones generales extraídas de este trabajo, y que se pueden agrupar en cuatro aspectos principales: preparación y caracterización estructural, sinterización y microestructura de los compactos, estados de oxidación y portadores de carga, conducción eléctrica a alta temperatura.

■ Preparación y caracterización estructural.

- Para el primer sistema estudiado, $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$), se han obtenido muestras con estructura tipo columbita para ($x \leq 0.25$) y de estructura tipo tri-rutilo para ($1 \leq x \leq 2$). No se ha podido conseguir la creación de vacantes de oxígeno (necesarias para la conducción iónica) por reducción con 5% H_2/Ar a alta temperatura debido a la descomposición de los materiales. Así pues, se ha abordado una vía alternativa como es la sustitución aliovalente (Ta^{5+} por Ti^{4+}). Dicha sustitución solo resulta ser posible en los tri-rutilos $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($1 \leq x \leq 2$), lo que permite obtener compuestos sustituidos con Ti, en el rango $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y \leq 0.30$).

- Se han obtenido por primera vez los compuestos con estructura columbita de las disoluciones sólidas $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) preparados en aire y sus análogos reducidos $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) en 5% H_2/Ar . También se han preparado las columbitas sustituidas con Ti, $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_{x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.25$) ($y \leq 0.30$ con $x \geq y$) en condiciones atmosféricas, así como sus análogos reducidos $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y=0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$. El grado de sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} está limitado en todos los casos a valores entre 0.20 y 0.30, ya que para esta última composición no se ha podido obtener muestras monofásicas.

- El estudio realizado mediante SAED indica que los grupos Pcan y $P4_2/\text{mnm}$ generalmente aceptados para describir la estructura columbita y tri-rutilo de los materiales aquí estudiados, no parecen adecuados. En efecto, se observan muy frecuentemente violaciones de estas simetrías al aparecer máximos que son extinciones sistemáticas de los grupos espaciales. Haciendo uso de la información conjunta de todos los diagramas SAED obtenidos en este trabajo; los grupos más probables para describir estas columbitas serían: $\text{Pmc}2_1$ (nº. 26), $\text{Pma}2$ (nº. 28) o Pmma (nº. 51). Por su parte, para los tri-rutilos las opciones serían: $\text{P}42_12$ (nº. 90) o $\text{P}\bar{4}2_1\text{m}$ (nº. 13).

En general los materiales reducidos no presentan ningún tipo de fenómeno de difracción adicional a los debidos a la celda de la estructura base; sin embargo en algún caso para la columbita reducida $\text{MnNb}_2\text{O}_{6-\delta}$ se ha observado la formación de una superestructura de orden dos a lo largo del eje b, siendo pues necesario utilizar una supercelda $ax2bxc$ (con a, b y c los parámetros de la columbita).

■ Sinterización y Microestructura de los compactos

Para el estudio de las propiedades eléctricas resulta muy importante conseguir compactos suficientemente densos. Si bien el estudio de la sinterización es un campo muy amplio en sí mismo, en este trabajo se ha abordado una caracterización preliminar del comportamiento de los materiales en estudio a este respecto.

- En general los materiales estudiados sinterizan con dificultad. Los compuestos sin sustituir preparados y sinterizados en aire presentan densidades relativas nunca superiores al 80%. La sustitución de Ta^{5+} por Ti^{4+} produce un aumento tanto en la compacidad como en la homogeneidad de la microestructura dando lugar a compactos con densidades relativas del orden del 95%. Por otro lado, los materiales preparados y sinterizados en atmósfera reductora presentan más dificultades de compactación, quedando en todos los casos las densidades relativas de las pastillas en torno al 80%.

■ Estados de oxidación y portadores de carga.

- Tanto las medidas de susceptibilidad magnética como las termogravimétricas de los compuestos $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y \leq 0.30$) (tri-rutilos), preparados al aire, indican que el mecanismo de compensación de carga de la sustitución aliovalente (Ta^{5+} por Ti^{4+}) es la formación de vacantes aniónicas; sólo se forma una muy pequeña cantidad de Ni^{3+} , en torno al 0.3%.

- Los materiales que contienen manganeso son más versátiles, ya que en ellos se puede realizar sustitución aliovalente y también pueden ser reducidos sin descomponer. La introducción de Ti^{4+} modifica notablemente las propiedades de los materiales; la principal diferencia se observa al comparar el efecto que tiene la reducción a alta temperatura de ambos sistemas $MnNb_{2-x}Ta_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) y $MnNb_{1.75}Ta_{x-y}Ti_yO_{6-\delta-\lambda}$ ($0 \leq y \leq 0.30$) ($x \geq y$) y está relacionada con la deslocalización de electrones.

Mientras que en el caso de las columbitas de manganeso sin sustituir esta reducción provocaba la aparición de una contribución independiente de la temperatura (χ_0) a la susceptibilidad magnética, en el caso de las sustituidas con titanio esta contribución no es apreciable.

Como quedó establecido en la Sección 5.2, el Ta^{5+} no se reduce en presencia de Nb^{5+} , además algunos trabajos como el de Forghany et al. [7], atribuyen una mayor facilidad de reducción al Nb^{5+} que al Ti^{4+} , por ejemplo en $TiNb_2O_7$.

En la estructura columbita pueden existir interacciones metal-metal significativas, de modo que en las columbitas de Mn ricas en Nb la reducción puede dar lugar a la presencia de niobio en un estado mixto de oxidación (aunque sea una pequeña cantidad), lo que puede originar la existencia de electrones itinerantes [8, 9] con una tendencia a la localización (formación de Nb^{4+}) a medida que aumenta el contenido en Ta y la consiguiente disminución de la contribución independiente de la temperatura (χ_0) a la susceptibilidad. Sin duda, debe existir un límite (de percolación) a partir del cual el movimiento electrónico está totalmente impedido por la presencia de Ta y todos los electrones introducidos se localicen sobre átomos de niobio.

En el caso de las columbitas sustituidas con titanio la sustitución aliovalente conlleva en última instancia a la formación de vacantes de oxígeno (bien sea directamente o por la posterior reducción del Mn^{3+} formado al sustituir) por lo que se podría estar más cerca del límite soportado por la estructura y por tanto en las mismas condiciones se lograría un menor grado de reducción del niobio. Esto hace que la cantidad de electrones libres (y el valor del término independiente de la temperatura en la susceptibilidad magnética) sea prácticamente indetectable.

■ Conducción eléctrica a alta temperatura.

- Todas las muestras del sistema $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) presentan baja conductividad y elevada energía de activación, con ligeras diferencias asociadas al contenido en tántalo. En ningún caso parece que el tántalo tenga un efecto beneficioso debido a la alta estabilidad del estado pentavalente.
- La conductividad es de origen mayoritariamente electrónica en todos los compuestos analizados, $\text{NiNb}_{0.25}\text{Ta}_{1.75-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0, 0.15, 0.30$) y ésta aumenta ligeramente a medida que se sustituye Ta^{5+} por Ti^{4+} (desde $y=0$ ($^{1073\text{K}}\sigma_{\text{aire}} \approx 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) hasta $y=0.30$ ($^{1073\text{K}}\sigma_{\text{aire}} \approx 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)). Dado que la cantidad de Ni^{3+} es prácticamente constante no se descarta una pequeña contribución de las vacantes de oxígeno.
- La reducción en atmósfera de $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ de las columbitas de manganeso, $\text{MnNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$), provoca un aumento en la conductividad eléctrica de varios órdenes de magnitud debido a la reducción parcial del Nb^{5+} a Nb^{4+} acompañado de la consiguiente formación de vacantes oxígeno. No obstante, tanto la conductividad en aire como en $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ sigue presentado valores pequeños independientemente del contenido de tántalo ($^{1073\text{K}}\sigma_{\text{aire}} \approx 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $^{1073\text{K}}\sigma_{5\%\text{H}_2/\text{Ar}} \approx 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

El comportamiento semiconductor del material reducido, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$, quedó de manifiesto a partir de las medidas de la variación de la conductividad en función de la $p\text{O}_2$. Éste puede ser explicado mediante la teoría de los compuestos de valencia mixta (“mixed-valent compounds”), en los que se produce un intercambio de electrones entre átomos del mismo metal con diferentes estados de oxidación. En el caso de la columbita de manganeso reducida, $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$, el niobio se encuentra en sus estados de oxidación +4 y +5, localizado en posiciones cristalográficas idénticas con coordinación octaédrica y compartiendo los electrones, por lo que sería más preciso hablar de niobio en un estado de oxidación intermedio. La existencia de esta interacción electrónica entre Nb^{4+} y Nb^{5+} le confiere a la columbita $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ su carácter semiconductor *tipo-n* en un amplio rango de $p\text{O}_2$ con salto de electrones (“electron hopping”) entre átomos de niobio para altos contenido en Ta como mecanismo principal de conducción; si bien la presencia de Mn^{3+} a altos $p\text{O}_2$ introduce un dominio de *tipo-p* en los portadores de carga.

- En el caso de las columbitas de manganeso sustituidas con Ti^{4+} , la compensación de carga de la sustitución aliovalente de Ta^{5+} por Ti^{4+} del sistema preparado en aire se produce mediante la combinación de dos mecanismos: la formación de vacantes aniónicas, que resulta predominante, y la oxidación de parte del Mn^{2+} a Mn^{3+} . La presencia de este Mn^{3+} introduce respecto al material sin sustituir un fenómeno de conducción electrónica mediante huecos (semiconductor de *tipo-p*), proporcionando valores de conductividad de aproximadamente tres ordenes de magnitud superiores ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} = 10^{-2} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) al material sin sustituir ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} = 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Sin embargo, la reducción en 5% H_2/Ar de $\text{MnNb}_{1.75}\text{Ta}_{0.25-y}\text{Ti}_y\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ ($y = 0.10, 0.15$) y $\text{MnNb}_{1.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{6-\delta-\lambda}$ siendo $\lambda \leq \delta = y/2$, provoca una disminución en la conductividad total de aproximadamente dos ordenes de magnitud ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} \approx 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) respecto a las preparadas en aire ($^{1073\text{K}}\sigma_{\tau} = 10^{-2} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Este argumento puede ser interpretado si se supone que la conductividad está dominada por una componente electrónica debida a la presencia de Mn^{3+} y el tratamiento reductor elimina estos cationes, por lo que los portadores de carga disminuyen siendo el grado de reducción del Mn^{3+} mayor cuanto más alto es el contenido en titanio.

El hecho de que la conductividad de las columbitas de manganeso sustituidas con Ti medida por experimentos de polarización de electrodos (*Ion-Blocking*) corresponda con la conductividad total descarta la contribución de las vacantes oxígeno al transporte de carga.

Para finalizar hay que señalar que con estos estudios se concluye la línea de investigación sobre materiales tipo columbitas en la que se pretendía encontrar nuevos tipos estructurales que por un lado pudieran soportar cantidades apreciables de vacantes oxígeno y por otro que éstas fueran "móviles". Puede considerarse un éxito respecto al primer gran objetivo ya que tratándose de estructuras construidas a base de octaedros que comparten aristas el número de vacantes generadas es considerablemente alto, lamentablemente también ha quedado demostrado en los capítulos precedentes la baja movilidad de dichas vacantes a través de la estructura columbita. Tan solo quedaría sin contestar la pregunta de si estas vacantes podrían generar conductividad protónica a alta temperatura.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature.* , 414 (2001b) 345.
- [2] S.J. Skinner, J.A. Kilner, *Mater. Today.*, 30. (March 2003).
- [3] H. Naito, H. Arashi, *Solid State Ionics.*, 79 (1995) 366-370.
- [4] P.J. Von Gellings, *Book News, Inc., Portland.*, (1999).
- [5] S.J. Skinner, J.A. Kilner, *Mater. Today.*, (2003) 30-37.
- [6] W. Gao, N.M. Sammes, *World Scientific Publishing*, (1999).
- [7] S.K.E. Forghany, J.S. Anderson, *Journal of Solid State Chemistry.*, 40 (1981) 136-142.
- [8] J. Xu, T. Emge, K.V. Ramanujachary, P. Höhn, M. Greenblatt, *Journal of Solid State Chemistry.*, 125 (1996) 192-199.
- [9] J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, *International Journal of Hydrogen Energy.*, 28 (2003) 651-655.

