

Índice general

Índice general	1
Lista de Abreviaturas y Símbolos	7
I Fundamentos	17
1. Introducción General	19
1.1. Introducción	19
1.2. Dispositivos Electroquímicos de Alta Temperatura	19
1.2.1. Introducción	19
1.2.2. Celdas de Combustible de Oxido Sólido	20
1.2.3. Membranas de Separación de Oxígeno	27
1.3. Fases de Ruddlesden-Popper	31
1.3.1. Estructura Cristalina	31
1.3.2. Propiedades a Bajas Temperaturas	32
1.3.3. Propiedades a Altas Temperaturas	35
1.4. Motivaciones y Estudios Realizados en la Presente Tesis.	40
2. Métodos Experimentales	43
2.1. Introducción	43
2.2. Preparación de Materiales	43
2.2.1. Reacción de Estado Sólido	45
2.2.2. Método de los Citratos	45
2.2.3. Método de los Acetatos	46
2.2.4. Análisis de los Métodos de Síntesis de Óxidos Complejos	46

2.3.	Técnicas de Caracterización	47
2.3.1.	Difracción de Rayos X	47
2.3.2.	Difracción de Neutrones	48
2.3.3.	SEM-EDS	49
2.3.4.	Titulación Iodométrica	51
2.3.5.	Termogravimetría	51
2.3.6.	Resistividad Eléctrica	54
2.3.7.	Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC)	55
2.4.	Ensayos de Estabilidad de la Fase	57
2.4.1.	Estabilidad en Aire	58
2.4.2.	Reactividad con Metales Nobles	58
2.4.3.	Compatibilidad Química con $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x}$	60
II	Estructura de Defectos	63
3.	Propiedades Termodinámicas y Estructura de Defectos	65
3.1.	Introducción	65
3.2.	Preparación y Caracterización de Muestras	66
3.3.	Termogravimetría	68
3.3.1.	Medidas Termogravimétricas	68
3.3.2.	Cálculo de la No-estequiometría de Oxígeno	68
3.3.3.	Isotermas de pO_2 de Equilibrio.	69
3.4.	Estudio Termodinámico - Propiedades Molares Parciales	69
3.4.1.	Introducción	69
3.4.2.	Potencial Químico de Oxígeno	75
3.4.3.	Entalpía Molar Parcial	79
3.4.4.	Entropía Molar Parcial	82
3.5.	Modelos de Estructuras de Defectos	82
3.5.1.	Introducción	82
3.5.2.	Modelado de una Estructura de Defectos	85
3.5.3.	Modelo con Portadores de Carga Localizados	86
3.5.4.	Modelo con Portadores de Carga Delocalizados	89

3.5.5. Modelo Mixto	91
3.6. Ajuste de los Datos Termodinámicos con los Modelos de Defectos	94
3.6.1. $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$	94
3.6.2. $Sr_3FeMO_{6+\delta}$ (M = Co, Ni)	99
3.7. Conclusiones	103
4. Transporte Eléctrico	107
4.1. Introducción	107
4.2. Mecanismos de Transporte Eléctrico	108
4.2.1. Introducción	108
4.2.2. Metales	110
4.2.3. Semiconductores	111
4.2.4. Sólidos Polares	112
4.3. Transporte Eléctrico en Óxidos No Estequiométricos	115
4.4. Medidas de Resistividad Eléctrica	116
4.4.1. Preparación de muestras	116
4.4.2. Mediciones Isotérmicas de Conductividad Eléctrica	116
4.4.3. Comparación Conductividad-Termogravimetría	118
4.5. Análisis de Resultados.	120
4.5.1. Conductividad Eléctrica de $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$	120
4.5.2. Conductividad Eléctrica de $Sr_3FeMO_{6+\delta}$ (M = Co, Ni)	123
4.6. Conclusiones	128
5. Estudio Estructural	129
5.1. Introducción	129
5.2. Medidas de Difracción de Rayos X a <i>T</i> Ambiente	130
5.3. Medidas de Difracción de Neutrones	132
5.3.1. Método de Refinamiento de Estructuras Cristalinas	133
5.4. Análisis de Resultados	136
5.4.1. Contenido de Oxígeno y Estructura de Defectos	136
5.4.2. Parámetros de Red y Coeficientes de Expansión	140
5.4.3. Distancias Interatómicas: Expansión de la Red y Mecanismo de Difusión de Oxígeno	149

5.5. Conclusiones	158
III Reacción de Electrodo	161
6. Mecanismo de la Reacción de Electrodo	163
6.1. Introducción	163
6.2. Métodos Electroquímicos	164
6.2.1. Introducción	164
6.2.2. Medidas con Corriente Directa-Curvas $I-\eta$	166
6.2.3. Medidas con Corriente Alterna-Espectroscopía de Impedancia Compleja .	167
6.3. Mecanismo de Reacción	169
6.4. Identificación de Etapas Limitantes en el Mecanismo de Reacción	174
6.4.1. Difusión de Oxígeno en la Fase Gaseosa	174
6.4.2. Adsorción-Desorción de Oxígeno	177
6.4.3. Incorporación de Oxígeno - Reacción de Transferencia de Carga	179
6.4.4. Difusión de Oxígeno en el Electrodo hacia los Sitios de Reacción.	180
6.4.5. Transferencia de Oxígeno Electrodo-Electrolito	183
6.4.6. Procesos Colimitantes	183
6.5. Antecedentes del Estudio de la Reacción de Electrodo en las fases de Ruddlesden-Popper	186
7. Estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno	187
7.1. Introducción	187
7.2. Preparación de Muestras	188
7.2.1. Celda Simétrica	188
7.2.2. Caracterización de los Depósitos	188
7.3. Medidas Electroquímicas - Espectroscopía de Impedancia Compleja	190
7.4. Análisis de Resultados	191
7.4.1. Medidas de EIC a Distintas Temperaturas en O_2	191
7.4.2. Energías de Activación	193
7.4.3. Medidas de EIC en Función de la pO_2	193
7.4.4. Estudio de la Dependencia de los Espectros de Impedancia con pO_2	203
7.5. Discusión	214

7.6. Conclusiones	216
IV Conclusiones Generales	219
8. Conclusiones Generales y Perspectivas Futuras	221
8.1. Conclusiones Generales	221
8.2. Perspectivas Futuras	226
V Apéndices	229
A. Notación de Kröger-Vink	231
B. Método Rietveld	233
C. Difracción de Rayos X a Temperatura Ambiente.	237
D. Difracción de Neutrones, $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$.	241
E. Difracción de Neutrones, $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$.	247
F. Difracción de Neutrones, $Sr_3FeNiO_{6+\delta}$.	253
G. Fundamentos de EIC.	259
G.1. Introducción	259
G.2. Métodos de Representación	260
G.2.1. Diagrama de Nyquist	260
G.2.2. Diagrama de Bode	261
G.3. Circuitos Equivalentes	261
G.3.1. Elementos Simples	262
G.3.2. Elementos Complejos	264
G.4. Impedancia de un Sistema Electroquímico	266
H. Publicaciones	269
Bibliografía	279