

Índice general

Resumen	ii
Abstract	iii
Índice general	iv
Índice de Figuras	ix
Índice de tablas	xvii
1 Introducción	1
1.1 Crisis Energética.....	1
1.2 Celdas de combustible	2
1.2.1 SOFC e IT-SOFC	3
1.2.2 Funcionamiento de una SOFC	5
1.2.3 Materiales de electrolito para IT-SOFC	6
1.2.4 Ánodos para SOFCs	7
1.3 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y familia LAMOX.....	8
1.3.1 $\beta\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	9
1.3.2 $\alpha\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	11
1.3.3 La Familia LAMOX.....	11
1.3.4 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$	12
1.3.5 Estabilidad de los compuestos LAMOX en atmósferas reductoras	13
2 Métodos experimentales	17
2.1 Preparación de muestras en polvo y densas.....	17
2.1.1 Síntesis de polvos de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ por reacción de estado sólido	17
2.1.2 Síntesis de polvos de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ por spray pirólisis.....	17
2.1.3 Preparación de pastillas de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ a partir de polvos SSR	19
2.1.4 Preparación de pastillas de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ a partir de polvos SP.....	19
2.2 Caracterización eléctrica de muestras densas	20

2.2.1	Preparación de barras de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ para medidas de conductividad con electrodo bloqueado.....	20
2.2.2	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	21
2.3	Mediciones termodinámicas en atmósferas controladas	24
2.3.1	Sistema de control electroquímico de pO_2	24
2.3.2	Control de mezclas $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$	24
2.3.3	Termogravimetría en atmosferas de pO_2 controlada	25
2.4	Caracterización estructural de muestras	26
2.4.1	Difracción de rayos-X (XRD).....	26
2.4.2	Análisis de Rietveld	27
2.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	28
2.5	Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)	29
2.5.1	Aspectos experimentales de XAS	30
2.5.2	XANES	31
2.5.3	EXAFS.....	33
2.5.3.1	La ecuación EXAFS.....	34
2.5.4	Espectroscopía XAS en muestras $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-\delta}$	35
3	Caracterización de los materiales $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ como materiales de electrolito.....	37
3.1	Características estructurales de los compuestos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$	37
3.1.1	Caracterización de muestras en polvo de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$	37
3.1.2	Transición de fase $\alpha\leftrightarrow\beta$ en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	40
3.2	Caracterización eléctrica de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ como electrolito en función del contenido de W y la temperatura	40
3.3	Propiedades eléctricas de electrolitos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ dependiendo de su morfología	44
3.3.1	Preparación de electrolitos de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ con distinta microestructura ..	44

3.3.2	Propiedades microestructurales y estructurales de cerámicos $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\text{La}_2\text{Mo}_{0.7}\text{W}_{1.3}\text{O}_9$	45
3.3.3	Propiedades eléctricas de electrolitos $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\text{La}_2\text{Mo}_{0.7}\text{W}_{1.3}\text{O}_9$ con distintas microestructuras.....	48
3.4	Conclusiones del capítulo.....	54
4	Estabilidad termodinámica de los compuestos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ en atmósferas reductoras	55
4.1	Estabilidad de muestras $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ en H_2 diluido.....	55
4.1.1	Reducción de una pastilla densa de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en H_2 diluido.....	55
4.1.2	Amorfización de polvos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ estudiada por HTXRD.....	58
4.1.3	Estabilidad del molibdato amorfo en $\text{Ar}-(10\%)\text{H}_2$ en función de la temperatura	58
4.1.4	Reducción de polvos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ a 608°C	59
4.1.5	Comparación entre muestras en polvo SSR y SP.....	61
4.2	Mediciones de equilibrio termodinámico en función de $p\text{O}_2$ en $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-\delta}$	63
4.2.1	Contenido de oxígeno en función de $p\text{O}_2$ en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ a 1000°C	64
4.2.2	Contenido de oxígeno en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ en función de la $p\text{O}_2$ a 718°C	66
4.2.3	Contenido de oxígeno en $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-\delta}$ en función de la $p\text{O}_2$ a 718°C	69
4.2.3.1	Estructura cristalina de los compuestos $\text{La}_7\text{Mo}_{7-3.5x}\text{W}_{3.5x}\text{O}_{30}$	71
4.2.4	Contenido de oxígeno en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ en función de la $p\text{O}_2$ a 608°C	73
4.2.5	Contenido de oxígeno en $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-\delta}$ en función de la $p\text{O}_2$ a 608°C	78
4.2.6	Estabilidad y estequiometría en función de la $p\text{O}_2$ del amorfo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y$	82
4.3	Conclusiones del capítulo.....	85
5	Propiedades eléctricas de los conductores mixtos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{8.96+0.02x}$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) y el amorfo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y$	87
5.1	Caracterización eléctrica de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{8.96+0.02x}$	87
5.2	Caracterización eléctrica de los materiales amorfos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_y$	96

5.2.1	Reducción convencional de muestras densas de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ y conductividad electrónica de muestras fracturadas de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_y$	96
5.2.2	Sinterización de muestras amorfas $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y$	99
5.2.2.1	Sinterización convencional de pastillas en verde de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y$	99
5.2.2.2	Sinterización rápida de pastillas en verde de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y$	100
5.2.2.3	Reducción lenta de pastillas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	102
5.2.3	Conductividad eléctrica del amorfo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y$	105
5.2.4	Oxidación de H_2 en el compuesto amorfo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y$	106
5.2.4.1	Análisis de los espectros EIS	110
5.2.4.2	EIS isotérmica a 750°C	111
5.2.4.3	EIS isóbara pH_2 y pH_2O constante	116
5.3	Conclusiones del capítulo	117
6	Absorción de rayos X en muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-\delta}$ y orden de corto alcance de los amorfos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_y$	119
6.1	XANES en polvos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-\delta}$	119
6.1.1	XANES en el borde K del Mo	119
6.1.1.1	Análisis XANES en compuestos amorfo-cristalinos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_y$	121
6.1.2	XANES en el borde L3 del W	122
6.2	Análisis EXAFS en compuestos $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-\delta}$	123
6.2.1	Reducción de datos	123
6.2.2	Análisis EXAFS en el borde del Mo en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y el amorfo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.72}$ medidos en la línea XDS del LNLS	125
6.2.2.1	Análisis EXAFS en Mo metálico	125
6.2.2.2	Análisis EXAFS en $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	127
6.2.2.3	Análisis EXAFS en polvos del amorfo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{6.72}$	130
6.2.3	Comparación de las estructuras de corto alcance $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y el amorfo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y$ alrededor del Mo	133
6.2.4	Análisis EXAFS en muestras La_2MoWO_9 , $\text{La}_2\text{MoWO}_{7.57}$ y $\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{6.98}$ medidas en la línea DB04 del LNLS	135

6.2.4.1	Ajuste EXAFS de Mo metálico.....	135
6.2.4.2	Análisis EXAFS en La_2MoWO_9	136
6.2.4.3	Orden de corto alcance alrededor del Mo en amorfo-cristalinos $\text{La}_2\text{MoWO}_{7.57}$ y $\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{6.98}$	138
6.2.5	Comparación de las estructuras de corto alcance de las muestras cristalinas $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y La_2MoWO_9 con las amorfo-cristalinas $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_y$	142
6.3	Conclusiones del capítulo.....	144
7	Conclusiones generales.....	145
8	Bibliografía.....	149
	Agradecimientos.....	159