

BLOQUE IV: CERAMICAS DE ALTAS PRESTACIONES

- Cerámicas Funcionales

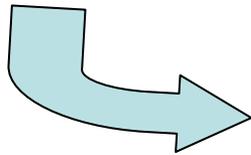
Conductores Iónicos

Bibliografía:

- "Solid State Chemistry: An introduction", L. Smart and E. Moore. 1992 (Cap. 3)
- "Solid State Chemistry and its applications", A.R. West. 1984 (Cap 13)

Materiales Conductores Iónicos

“Materiales que presentan conductividad y es debida al movimiento de átomos o iones en el sólido (a temp \ll Temp fusión)”



- difusión de átomos (Coeficiente de difusión, D)
- conductividad iónica bajo la influencia de un C.E. externo

Metales: conductores electrónicos (portadores $\Rightarrow e^-$ en la bandas)

Cerámicos: conductores electrónico y/o iónicos (portadores \Rightarrow “iones”)

Conceptos básicos de conductividad

Conductividad específica: ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ o Sm^{-1})

$$\sigma = n \times |Z_e| \times \mu$$

- n : nº de portadores de carga/unidad de volumen
- Z_e : carga de los portadores
- μ : movilidad portadores (velocidad de deriva en C. E. cte.)

Típicos valores de la conductividad

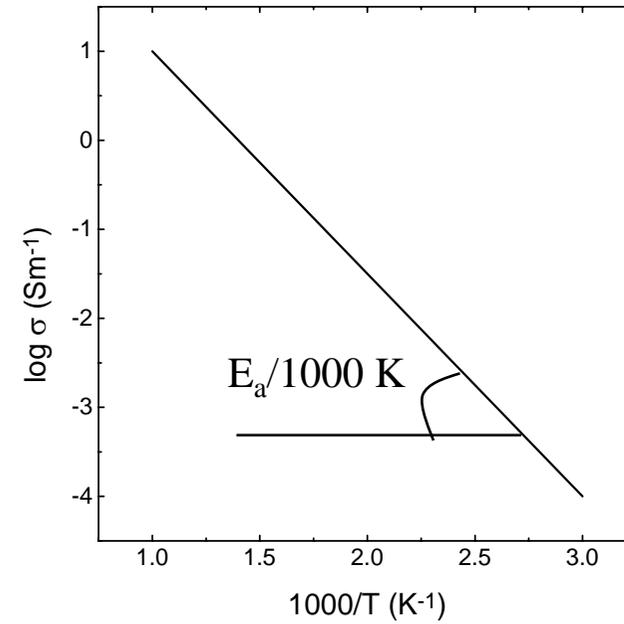
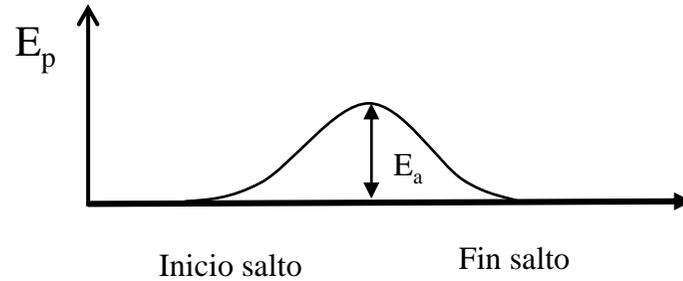
	Material	Conductividad ($S\text{m}^{-1}$)
Conductores Iónicos	Cristales Iónicos	$<10^{-16}-10^{-2}$
	Electrolitos Sólidos	$<10^{-1}-10^3$
	Electrolitos (líquidos) fuertes	$<10^{-1}-10^3$
Conductores electrónicos	Metales	$<10^3-10^7$
	Semiconductores	$<10^{-3}-10^4$
	Aislantes	$<10^{-10}$

$\sigma = f(\text{temperatura})$

$\uparrow\uparrow\sigma \Rightarrow \uparrow\uparrow$ temperatura,
 excepto Metales: $\uparrow\uparrow\sigma \Rightarrow \downarrow\downarrow$ temperatura



E_a : E_g para el salto de una posición ocupada a una vacía



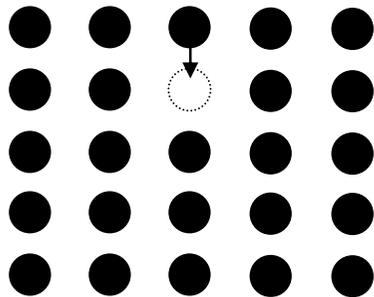
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

$$\text{Ln} \sigma = \text{Ln} \sigma_0 - \frac{E_a}{KT}$$

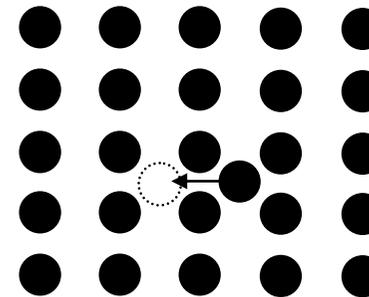
Mecanismos de difusión/movimiento iones dentro del sólido

- Movimiento por vacantes

- Movimiento por intersticiales



Movimiento de iones
o
movimiento vacantes



$$r_i < r_{\text{atom}}$$

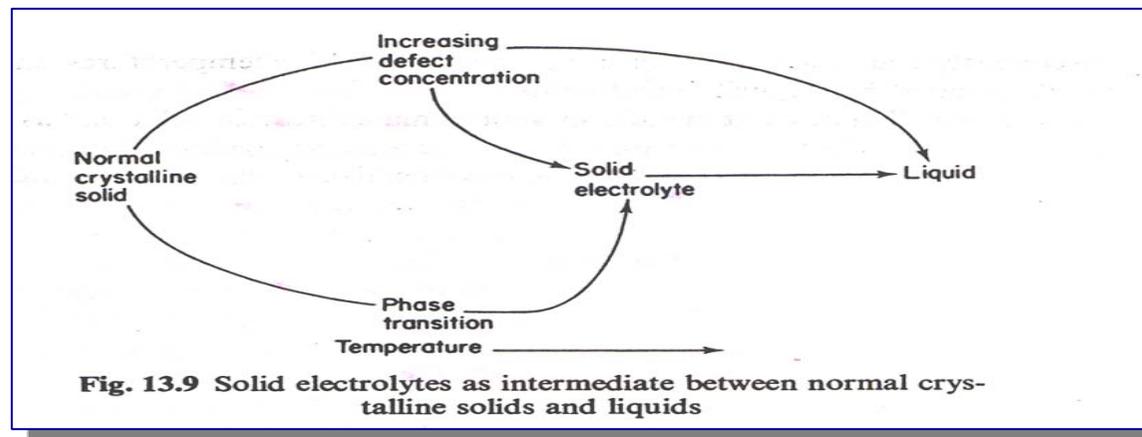
¿Por qué?

- $\uparrow\uparrow$ Temp. \Rightarrow $\uparrow\uparrow$ Concentración defectos
- Estructuras cristalinas

- Túneles
- Capas o planos



"Movimiento de iones"



Cristales Iónicos

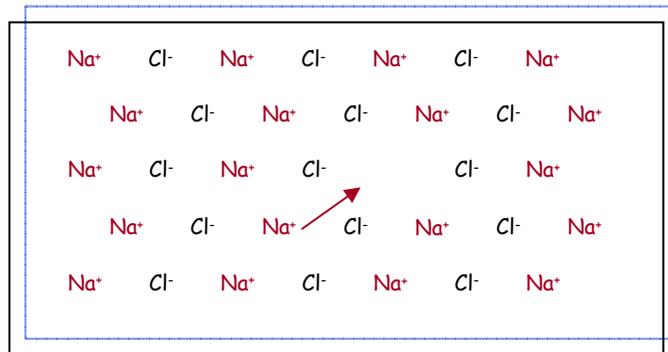
Por VACANTES



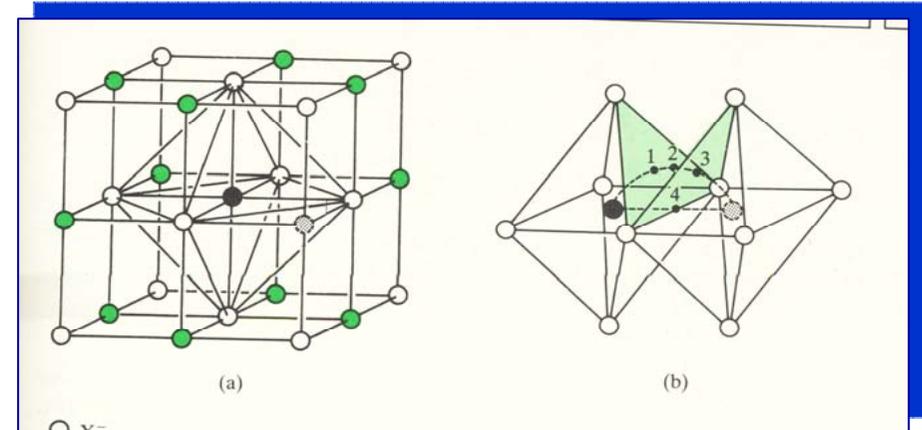
(Estructura tipo NaCl \Rightarrow defectos Schottky)

$\uparrow\uparrow\sigma \Rightarrow \uparrow\uparrow$ vacantes catiónicas

Movilidad: $\text{Na}^+ \gg \text{Cl}^-$



! Vacante catiónica !



! Trayectoria del Na^+ !

Durante el movimiento se ocupan posiciones intersticiales vacías

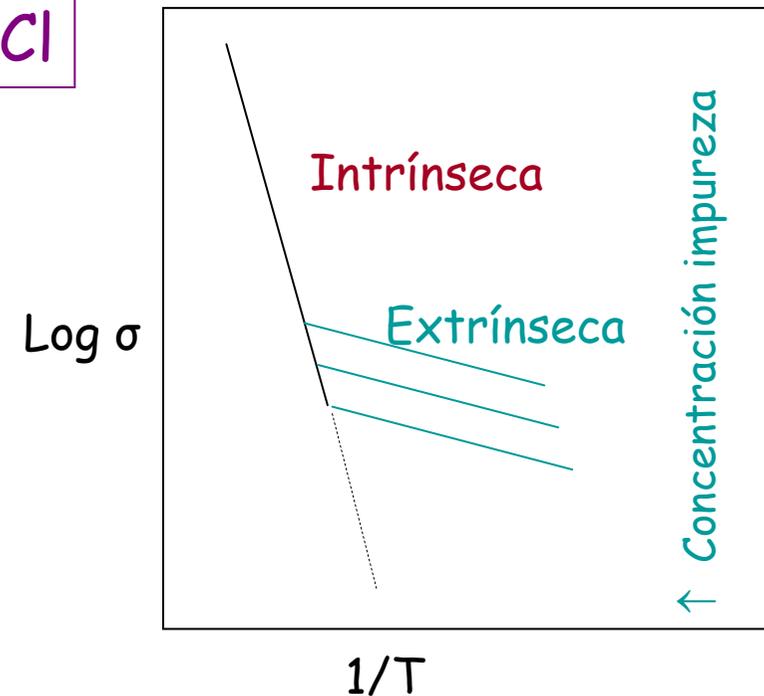
Creación vacantes $\Rightarrow \uparrow \uparrow \sigma$

- Tratam. Térmicos: $\uparrow \uparrow \text{Temp.} \Rightarrow \uparrow \uparrow \text{vacantes intrínsecas}$
- DOPADO con Impurezas aliovalentes $\Rightarrow \uparrow \text{vacantes extrínsecas}$
(neutralidad)

$$n_s = N \exp\left(-\frac{\Delta H_{Schottky}}{2KT}\right)$$



Conductividad iónica en cristales NaCl dopados



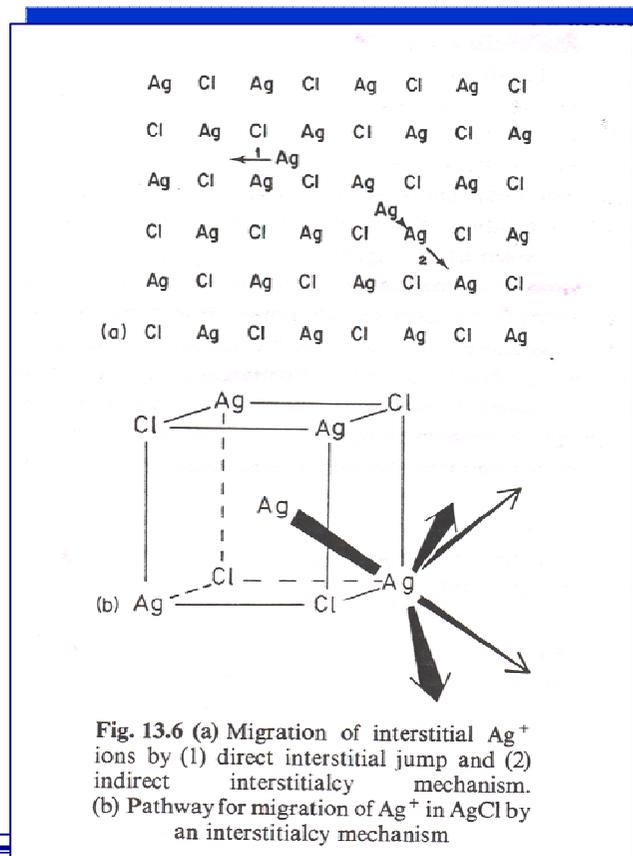
Cristales Iónicos Conductores (I)

Por INTERTICIALES

AgCl

(estructura tipo NaCl \Rightarrow defectos Frenkel)

$\sigma \Rightarrow$ movilidad Ag^+ intersticial $>$ movilidad vacantes Ag^+



Mecanismos:

- Directo: 1)
- Indirecto: 2): Experimentalmente

Con creación vacantes:

Impurezas aliovalentes \Rightarrow \uparrow vacantes extrínsecas
(neutralidad)



$$[\text{Ag}^+]_{\text{Interstitial}} \times [\text{Ag}^+]_{\text{vacantes}} = \text{cte}$$

$\uparrow \text{Cd}^{2+}$ (Región I: extrínseca) \Rightarrow $\uparrow\uparrow [\text{Ag}^+]_{\text{vacantes}} \Rightarrow \downarrow\downarrow [\text{Ag}^+]_{\text{Interstitial}} \Rightarrow \downarrow\downarrow\sigma$

$\uparrow\uparrow\uparrow \text{Cd}^{2+}$ (Región II: extrínseca) \Rightarrow $\uparrow\uparrow [\text{Ag}^+]_{\text{vacantes}} \Rightarrow \uparrow\uparrow\sigma$

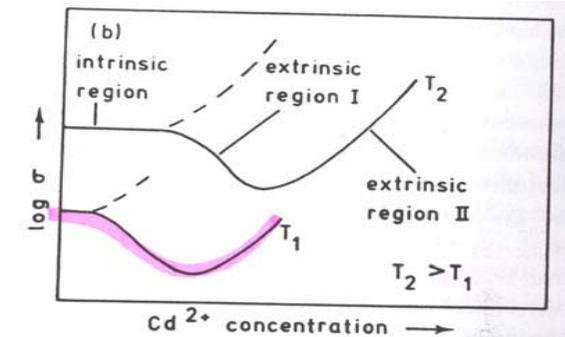


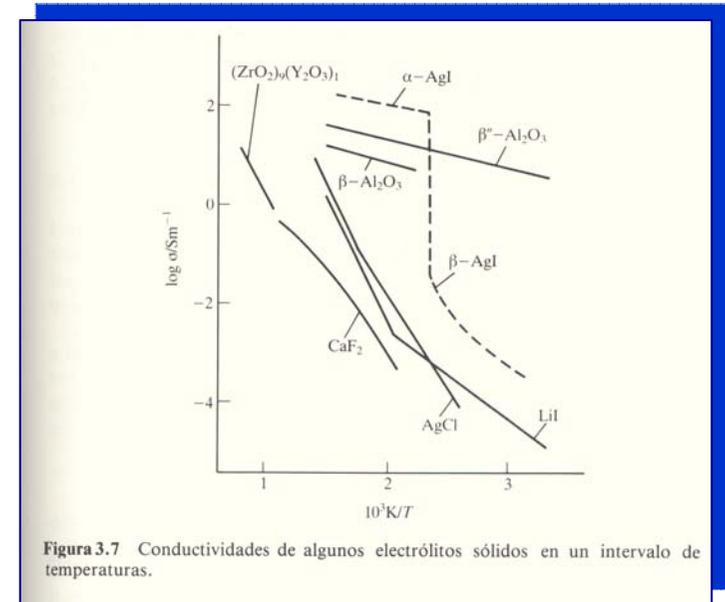
Fig. 13.7 (a) Schematic diagram showing the effect of Cd^{2+} on conductivity of AgCl crystals. (b) Effect of Cd^{2+} impurity on isothermal conductivity of AgCl. Dashed lines represent the effect of adding a divalent anionic impurity

Electrolitos sólidos (conductores iónicos rápidos)

- Sólidos con una **elevada conductividad iónica**, intermedios entre cristales típicamente iónicos y electrolitos líquidos

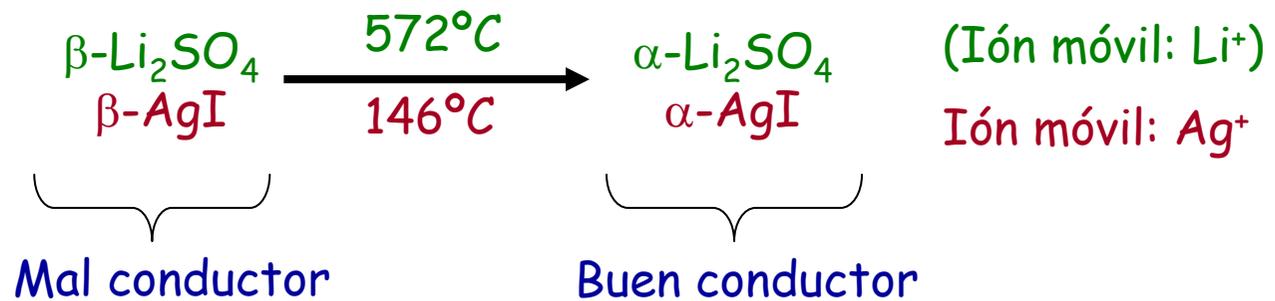
¿A que se debe esta elevada $\sigma_{\text{iónica}}$?

- Estructuras especiales:** "Subred regular" con iones en posiciones fijas + "Subred líquida" que permiten el movimiento libre de iones.
- Gran concentración de especies móviles y pequeña energía de activación para los iones



- Existen a $\uparrow\uparrow T$

- \Rightarrow Transformaciones polimórficas



- $\Rightarrow \uparrow\uparrow$ concentración de defectos con la temperatura

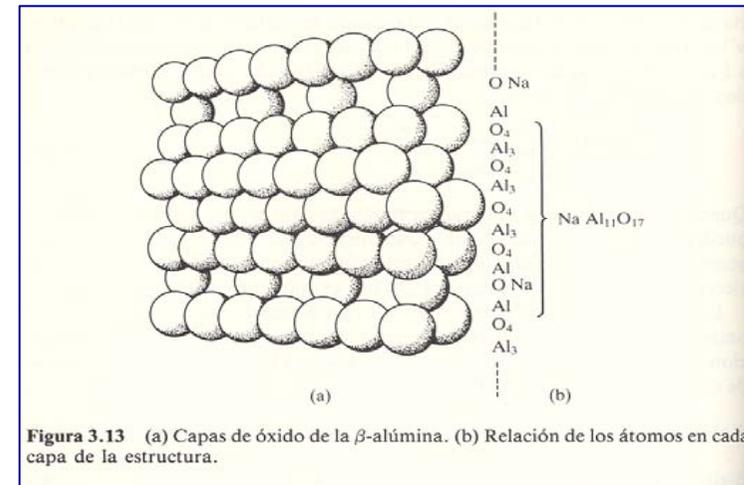
Excelente conductor iónico: ZrO_2 ($T \cong 600^\circ\text{C}$, $\uparrow\uparrow$ vacantes aniónicas)

β -alúmina (Na^+ móviles)

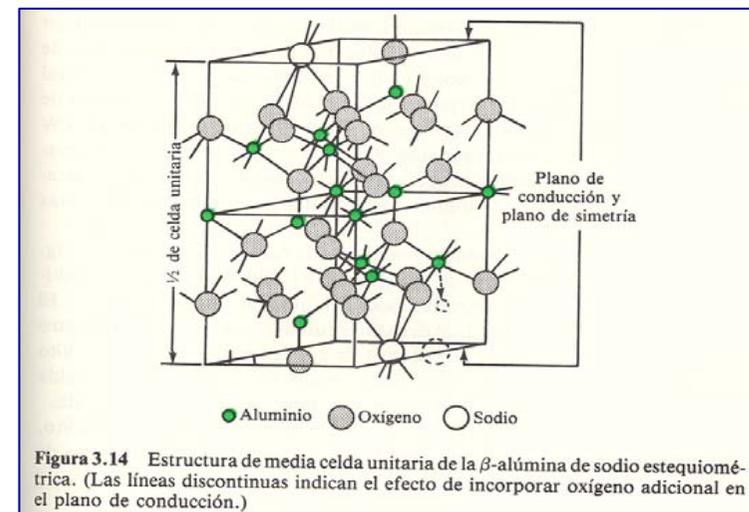
- $(\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3)$, $n = 5-11$
 $\text{M} = \text{cation monovalente (alcalinos, } \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+, \dots)$
 $\text{X} = \text{cation trivalente (Al}^{+3}, \text{Ga}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \dots)$
- **Impte:** β -alúmina de sodio ($\text{M} = \text{Na}^+$ y $\text{X} = \text{Al}^{3+}$)
 $(\text{Na}_2\text{O } 11\text{Al}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
- Diferentes variedades:
 $\beta : n = 8-11,$
 $\beta'' : n = 5-7$ (rica en sodio): más conductora ($\text{M}_2\text{O} \cdot 5-6 \text{X}_2\text{O}_3$)
- Forma No Estequiométrica: $\uparrow\uparrow\text{Na} \Rightarrow \uparrow\sigma$ (neutralidad $\uparrow\uparrow\text{Oxido}$), $\Rightarrow 5$ capa deficiente de óxido

β -alúmina (Na^+ móviles)

- Estructura en capas: capas compactas de O^{2-} , pero a cada quinta capa le faltan tres cuartas partes de oxígenos. Na^+ ocupan posiciones en la capa deficiente de oxígeno. Las otras cuatro capas: Al^{3+} en h_0 y h_+ (\cong bloques de espinela MgAl_2O_4).



- Ion Na^+ (fácil migración por los planos \Rightarrow sólo planos de conducción):
 - Abundancia de vacantes
 - $\text{Na}^+ < \text{O}^{2-}$



β -alúmina sustituidas

Existen soluciones sólidas:

- Tamaño óptimo:
 - $\uparrow \sigma$ y $\downarrow E_a$ (Na^+ y Ag^+)
- Tamaño mayor
 - $\downarrow \sigma$ y $\uparrow E_a$ (K^+ y Tl^+)
- Tamaño menor
 - $\downarrow \sigma$ y $\uparrow E_a$ (Li^+)

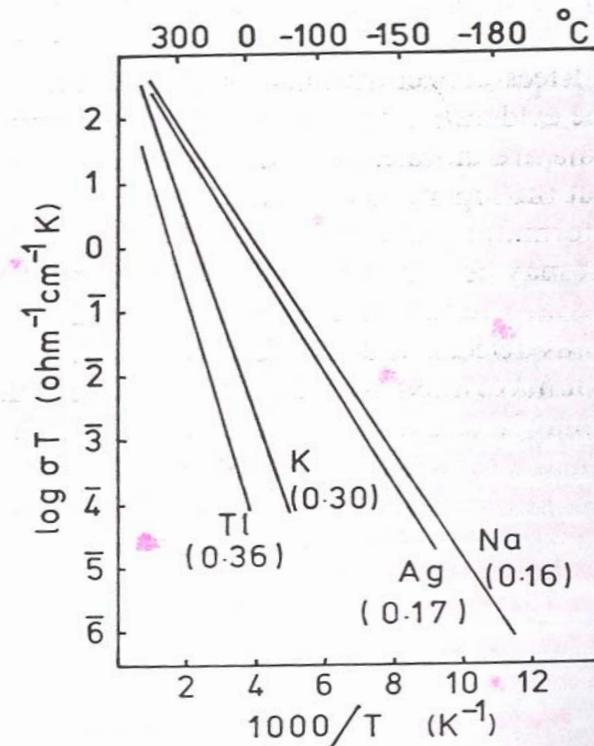


Fig. 13.14 Conduction of some single crystal β -aluminas. Activation energies, in electronvolts, are in parentheses. (From Whittingham and Huggins, 1972, p. 139)

AgI (electrolito sólido-Ag⁺)



Wurtzita: hcp de I⁻
Ag⁺ en h₊

bcc de I⁻
Ag⁺ distribuida estadísticamente
entre 32 posiciones (12 h₊ +
24h_{trigonales})

¿Por qué?

- carga iones baja: Ag⁺
- Baja coordinación durante movimiento (Ag⁺ desde h₊ a h₊ pasando por posiciones trigonales)
- anión muy polarizable: I⁻.
- ↑↑ n^o posiciones vacías

Otros conductores relacionados con α -AgI

Estructura Aniónica			
Bcc	Fcc	Hcp	otras
α -AgI	α -CuI	β -CuBr	RbAg ₄ I ₅
α -CuBr	α -Ag ₂ Se		
α -Ag ₂ S	α -Cu ₂ Se		
α -Ag ₂ Se	α -Ag ₂ HgI ₄		

RbAg₄I₅ (electrolito sólido-Ag⁺)

- Estabilización α-AgI a baja temp. ⇒ Sustituciones aniónicas o catiónicas

RbAg₄I₅: 1:4 de RbI:AgI (σ = 0.25 ohm⁻¹cm⁻¹ a RT)

Estructura: Ag⁺ en h₊ distribuidos al azar en una red de I⁻ con Rb en h₀

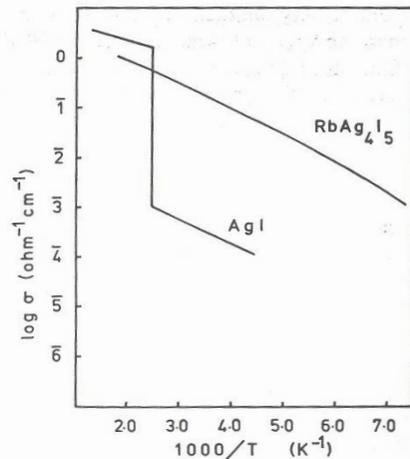


Fig. 13.16 Conductivity of Ag⁺ in AgI and RbAg₄I₅

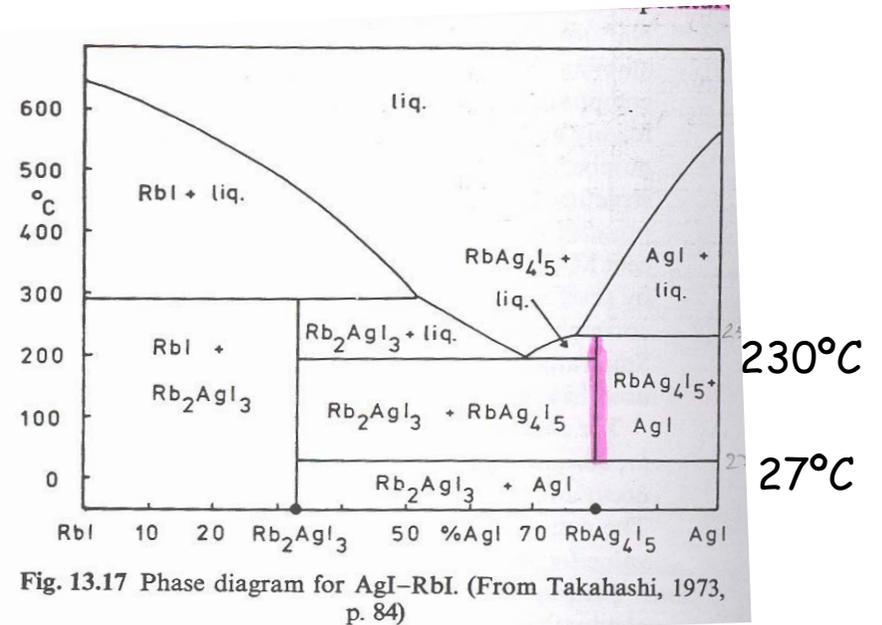


Fig. 13.17 Phase diagram for AgI-RbI. (From Takahashi, 1973, p. 84)

Conductores por iones oxígeno- ZrO_2

ZrO_2 (monoclínica) \longleftrightarrow ZrO_2 (tetragonal) \longleftrightarrow ZrO_2 (cúbica)
 ↑↑Temp (2370°C)
 Estr. Fluorita distorsionada

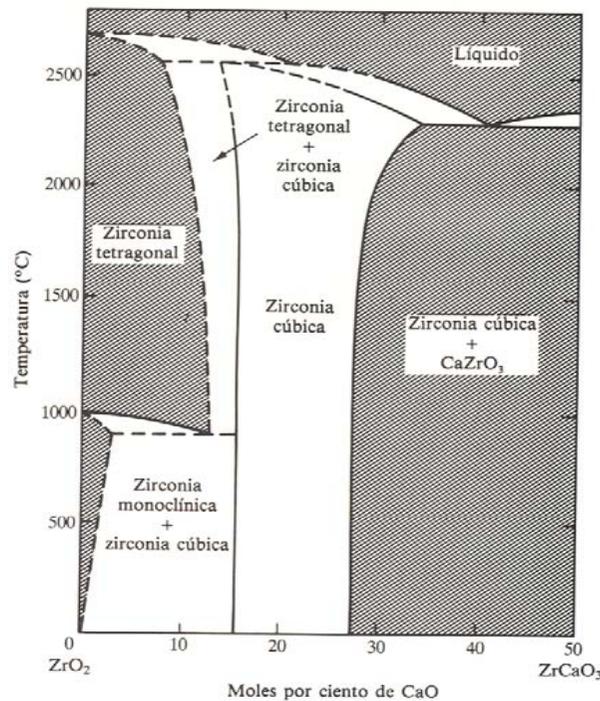


Figura 3.11 Diagrama de fases del sistema pseudobinario CaO- ZrO_2 . La fase cúbica de zirconia estabilizada con calcio ocupa la banda central del diagrama y es estable hasta alrededor de 2400°C.

$ZrO_2 + 15-28\% CaO \Rightarrow$ estabilización de la fase cúbica a RT

Sustitución de Zr^{4+} por $Ca^{2+} \Rightarrow$ vacantes de O^{2-}



Nivel dopado ↑↑ \Rightarrow ↑↑vacantes



Buen conductor aniónico

Conductores por iones oxígeno- ZrO_2

- Ventajas:

- Es material refractario (1500°C)
- Es muy buen conductor iónico de oxígeno

$$1000^\circ\text{C}: 85\% \text{ZrO}_2 + 15\% \text{CaO} \quad \sigma_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} (E_a=1.3 \text{ eV})$$

- Desventajas:

- No es tan buen conductor iónico como los electrolitos de sodio y plata

- Otros:

- Toria (ThO_2)
- Hafnia (HfO_2)

Electrolitos sólidos

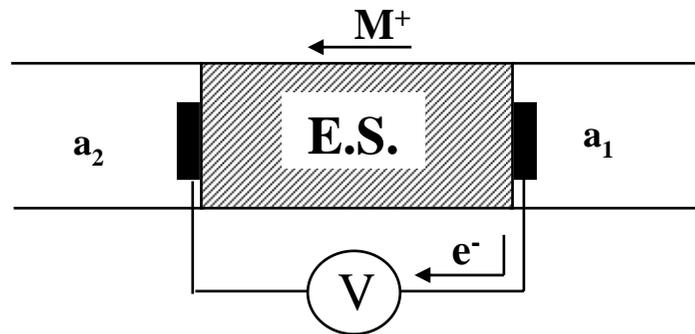
Solid electrolyte	Mobile ion	Conductivity/S cm ⁻¹ , temperature/°C	Activation energy/eV	Reference
Na β -alumina	Na ⁺	1.4×10^{-2} , 25	0.15	Whittingham and Huggins, 1972
NASICON	Na ⁺	1×10^{-1} , 300	temperature- dependent	Goodenough, Hong and Kafalas, 1976; Kreuer, Kohler and Maier, 1989
Na ₃ Zr ₂ PSi ₂ O ₁₂				
Ag β -alumina	Ag ⁺	6.7×10^{-3} , 25	0.16	Whittingham and Huggins, 1972
K β -alumina	K ⁺	6.5×10^{-3} , 25	0.27	Whittingham and Huggins, 1972
RbAg ₄ I ₅	Ag ⁺	0.25, 25	0.07	O'Keeffe and Hyde, 1976; Bradley and Greene, 1966; Owens and Argue, 1967
Li ₃ N (H-doped)	Li ⁺	6×10^{-3} , 25	0.20	Lapp, Skaarup and Hooper, 1983
Li _{3.6} Ge _{0.6} V _{0.4} O ₄	Li ⁺	4×10^{-5} , 18	0.44	Kuwano and West, 1980
Rb ₄ Cu ₁₆ I ₇ Cl ₁₃	Cu ⁺	0.34, 25	0.07	Takahashi, Yamamoto, Yamada and Hayashi, 1979
CuTeBr	Cu ⁺	1×10^{-5} , 25	0.11	von Alpen, Fenner, Marcoll and Rabenau, 1977
Pb β' -alumina	Pb ²⁺	4.6×10^{-3} , 40	variable	Seevers, DeNuzzio, Farrington and Dunn, 1983
SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-δ} H _x	H ⁺	8×10^{-3} , 900		Iwahara, Uchida and Tanaka, 1986
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·29H ₂ O	H ⁺	0.17, 25	0.14	Nakamura, Kodama, Ogino and Miyake, 1979
LaF ₃	F ⁻	3×10^{-6} , 27	~0.45	Roos, Aalders, Schoonman, Arts and de Wijn, 1983
PbF ₂	F ⁻	1.0, 460		Benz, 1975
(Bi _{1.67} Y _{0.33})O ₃	O ²⁻	1×10^{-2} , 550	0.80	Takahashi and Iwahara, 1978
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	O ²⁻	5×10^{-2} , 727	variable	Kudo and Obayashi, 1976

NASICON: Na₃Zr₂PSi₂O₁₂
 LISICON: Li₁₄ZnGeO₁₆

Aplicaciones conductores iónicos rápidos

- Baterías
- Pilas de combustible
- Sensores electroquímicos
- Dispositivos electrocrómicos

Célula electroquímica en estado sólido:



$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$\Delta G = -nFE$$

Conversión de Energía química en Energía eléctrica

Aplicaciones: Células Electroquímicas. Baterías

•Dispositivos capaces de almacenar energía

Clasificación:

Baterías primarias o pilas secas.- No recargables, de pequeño tamaño, con tiempo de vida largo y no deben descargar en ese periodo. Estancas. Bajo costo, no mantenimiento. Alta densidad de E a bajos regímenes de descarga. Ejem. Pila Zn-carbón, de Li, alcalinas

Baterías secundarias.- Recargables, de elevada densidad de energía. pequeño tamaño, con tiempo de electrolitos sólidos en dispositivos electroquímicos de estado sólido.

Ejem. Baterías de Pb-ácido, Ni-Cd, Ni-MH, Na-S, Ión-Li

Baterías de estado sólido

Sustitución de electrolitos líquidos por electrolitos sólidos

Aplicaciones: Células Electroquímicas. Baterías

Sustitución de electrolitos líquidos por electrolitos sólidos

Batería Sodio-Azufre:

- Batería secundaria (recargable)
- Alta densidad de energía (o potencia)
- Alta relación energía/masa

Temp. Trabajo: 300-350°C

Ánodo: sodio fundido

Cátodo: azufre fundido + fieltro de C(grafito)

Electrolito sólido: β -alúmina de sodio

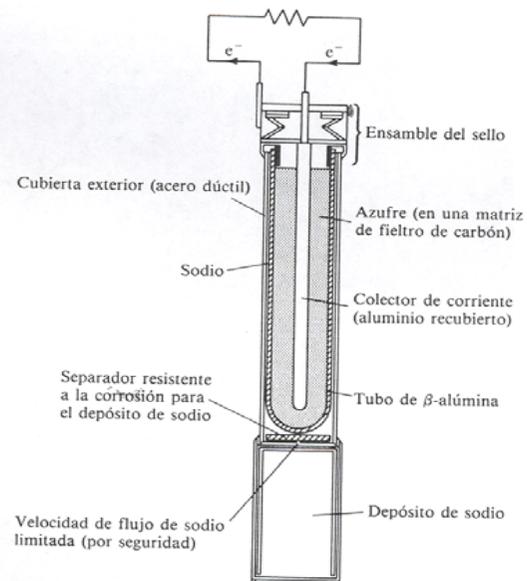
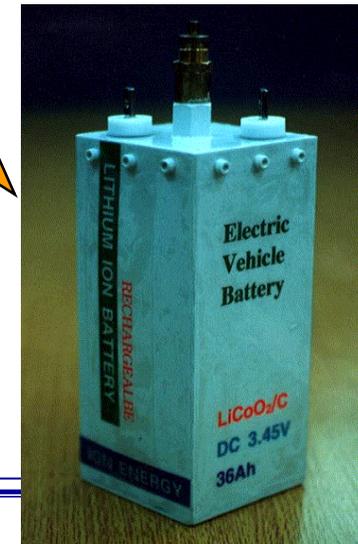
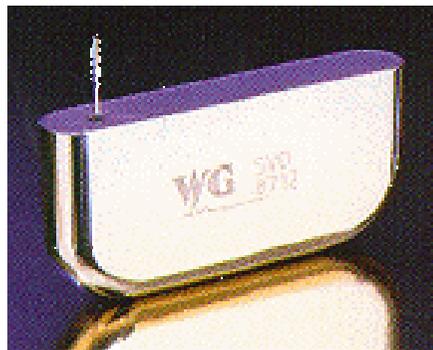
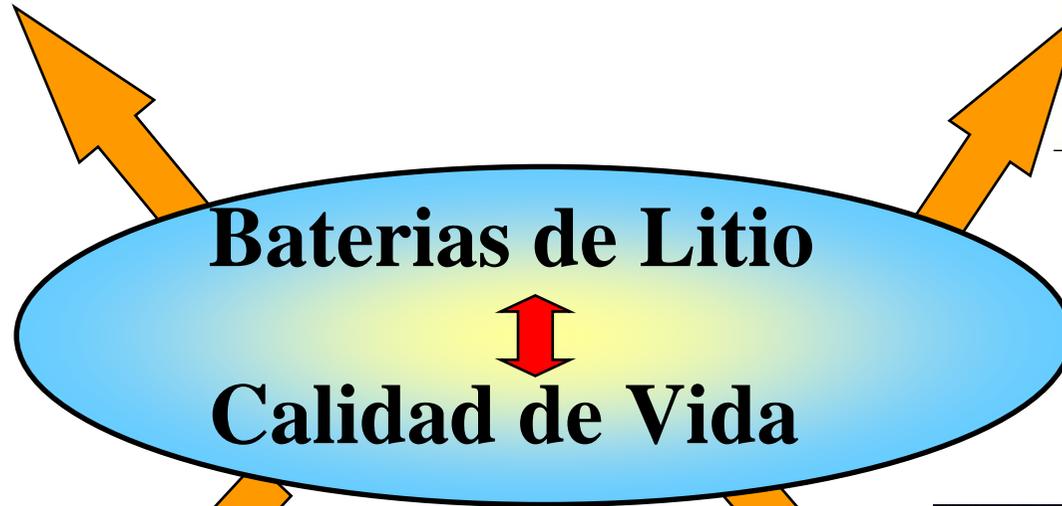


Figura 3.15 Representación esquemática de una celda "de azufre central". Por lo regular el tubo del electrolito tiene unos 300 mm de largo y 30 mm de diámetro.



Aplicaciones

Sensor de Oxígeno:

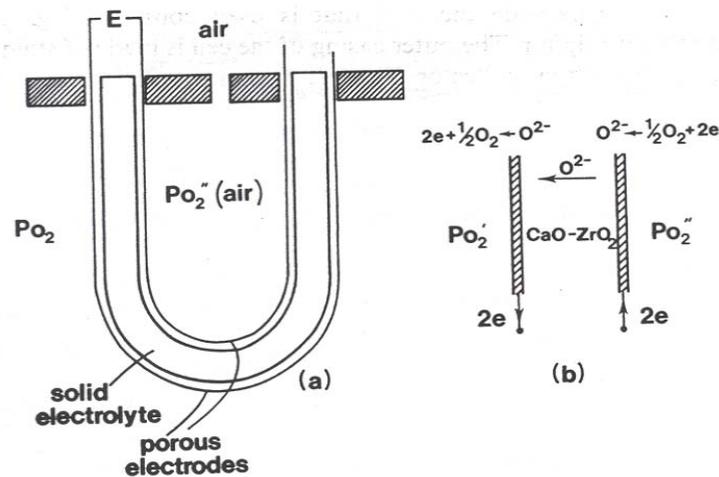


Fig. 13.32 Oxygen concentration cell with stabilized zirconia solid electrolyte

Ánodo: $2 O^{2-} - 4 e^- \rightarrow O_2 (p'')$
Cátodo: $O_2 (P') + 4e^- \rightarrow 2 O^{2-}$
Electrolito sólido: ZrO₂ estabilizada



$$E = -2.3RT/4F \log P''/P'$$

Aplicaciones: Dispositivos Electrocrómicos.



Requisitos para la obtención de alta conductividad iónica

1. gran nº de iones móviles
2. Gran nº de posiciones vacías a aseguibles
3. Los sitios ocupados y vacíos deben tener una energía potencial similar con una baja energía de activación para el salto
4. Estructuras preferentemente tridimensionales "atravesadas" por tuneñes por los que los iones puedan emigrar
5. La subestructura aniónica debe ser altamente polarizable

β -alúmina: 1,2,3,4

Conductores Ag^+ : 1,2,3,4,5

Cristales iónicos: sólo alguna de ellas