Ce^{3+} cations may also be responsible for lattice distortion and lower mobility.

Better understanding of the effects of reduction on defect interaction and mobility requires lower oxygen partial pressures to obtain larger Ce^{3+} fractions. This can be achieved by a H_2-H_2O based gas mixture, which is also closer to technological working conditions. This work is now in progress.

The oxygen partial pressure is expected to recover as soon as electrochemical pumping is halted. Reoxidation is slow during a significant time interval (figures 5a and 5b), which can be explained by reoxidation of cerium. The conductivity undergoes an additional decrease during this stage, which corresponds to a delay between the minima in oxygen partial pressure and in conductivity. Air is readmitted after fast increase in both conductivity and oxygen partial pressure. However, with special emphasis for the 5Ce13YZr composition, it can be noticed that the final conductivity remains lower than the initial measurement in air. This degradation has probably occurred under reducing conditions because its extent is similar to the drop in conductivity at oxygen partial pressures below about 10^{-7} Pa. This conductivity degradation was also found to increase with additional cycles.

4. CONCLUSIONS

Ceria doped yttria stabilized zirconia compounds studied in the present work are solid electrolytes within a large range of oxygen partial pressures and temperatures around 1000°C. Ceria additions tend to decrease defect asssociation energies as compared to the undoped sample. The maximum in ionic conductivity usually observed in stabilized zirconias, with increasing dopant content, is not necessarily observed when the dopants have different characteristics as for Y^{3+} and Ce^{3+}. Ceria doped materials exhibit a long term degradation process when submitted to strongly reducing conditions and this process seems to depend on the ratio Y^{3+}/Ce^{3+}.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported in part by JNICT (Junta Nacional de Investigação Científica, Portugal) and INIC (Instituto Nacional de Investigação Científica, Portugal).

BIBLIOGRAPHY

1. SCHOULER, E. J. L.: Relation between solid oxide electrolyte surface properties and electrode reaction kinetics. *Solid State Ionics*, 9 & 10 (1983), 945-952.
2. CALÈS, B. and BAUMARD, J. F.: Mixed conduction and defect structure of ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3 solid solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1983), 10, 2407-2413.
3. ANANTHAPADMANABHAN, P. V., VENKATRAMANI, N., ROHATGI, V. K., MOMIN, A. C. and VENKATESWARLU, K. S.: Structure and ionic conductivity of solid solutions in the system $0.9[(ZrO_2)_{1-x}$-$(CeO_2)_x]$ -$0.1(Y_2O_3)$. *J. Eur. Ceramic. Soc.*, 6 (1990), 111-117.
4. KILNER, J. A. and STEELE, B. C. H.: Mass transport in anion-deficient fluorite oxides, in Nonstoichiometric oxides. Ed. T. Sorensen (Academic Press), New York, 1981, pag. 271-335.
5. DA YU WANG, PARK, D. S., GRIFFITH, J. and NOWICK, A. S.: Oxygen-ion conductivity and defect interactions in yttria-doped ceria. *Solid State Ionics*, 2 (1981), 95-105.
6. BEVAN, D. J. M. and KORDIS, J.: Mixed oxides of the type MO_2 (fluorite)-M_2O_3-I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964), 1509-1523.
7. ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A., MARQUES, F. M. B. and FRADE, J. R.: Electrical conductivity in the system CeO_2-Dy_2O_3-ZrO_2, in Proceedings of the 7th CIMTEC (1990).
8. MARQUES, F. M. B. and WIRTZ, G. P.: Electrical properties of ceria-doped yttria. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74 (1991), 3, 598-605.
9. HAMMOU, A.: *J. Chim. Phys.*, 72 (1975), 439-447, mentioned in ref. (3).
10. SARKAR, P. and NICHOLSON, P. S.: Electric field relaxation studies in the CeO_2-Y_2O_3 system. *J. Phys. Chem. Solids*, 50 (1989), 2, 197-206.
11. EL ADHAM, K.: Ph. Thesis, University of Grenoble (1981).

BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 30 (1991) 6, 468-471

Aplicación de los modelos de conducción eléctrica en haluros conductores con una segunda fase dispersa a composites cerámicos del tipo Y_2O_3-PSZ-Al_2O_3

M. T. HERNANDEZ, J. R. JURADO, P. DURAN

UEI de Electrocerámica del ICV. CSIC. Arganda del Rey. Madrid. España

RESUMEN.—Aplicación de los modelos de conducción eléctrica en haluros conductores con una segunda fase dispersa a composites cerámicos del tipo Y_2O_3-PSZ-Al_2O_3.

La presencia de un máximo de conductividad total en un material compuesto Y_2O_3-ZrO_2/Al_2O_3 no puede ser explicado mediante el modelo clásico, ni tampoco considerando la formación de mullita en borde de grano, que produce la eliminación de la sílice hacia los puntos triples. Este efecto explicaría el aumento de la conductividad del borde de grano, pero no de la conductividad total. Este trabajo trata de acercar los modelos no clásicos de conductividad en materiales compuestos de haluros conductores catiónicos con alúmina, a los materiales compuestos basados en ZrO_2.

ABSTRACT.—Aplication of electric conductivity models in conducting halides with second disperse phase to ceramic composites type Y_2O_3-PSZ-Al_2O_3.

The presence of a maximum in the total conductivity in the Y_2O_3-ZrO_2/Al_2O_3 composite composites can not be explained through the classical model, neither considering mullite formation in the grain boundaries, which produces the elimination of silica towards triple points. This effect would explain the increasing of the grain boundary conductivity, but not the total conductivity. This work deals with approaching in those zirconia based composites to the non classical model of conductivity applied to cationic conducting halides with alumina.

1. OPTIMIZACION DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS Y MECANICAS DE LOS ELECTROLITOS SOLIDOS CERAMICOS UTILIZABLES EN PILAS DE COMBUSTIBLE

Para que un conductor de oxígeno cerámico sea utilizado como componente en una célula de combustible, debe cumplir fundamentalmente, entre otros, los siguientes requerimientos eléctricos y mecánicos:

1. Conductividad eléctrica totalmente iónica a 1000°C de 0,1 $s \cdot cm^{-1}$.
2. Densidad relativa del material sinterizado de > 97% de la densidad teórica.
3. Tenacidad de al menos 4 $MPA \cdot m^{-1/2}$ a temperatura ambiente.
4. Resistencia al choque térmico.
5. Razonable resistencia a la fractura del orden de 200 MPa, a 1.000°C.
6. Dilatación térmica e interfases electrodos-electrólito compatibles.

2. MATERIALES CERAMICOS EMPLEADOS COMO ELECTROLITOS SOLIDOS Y SUS PROPIEDADES ELECTRICAS Y MECANICAS

Circonia totalmente estabilizada con 8 mol % de Y_2O_3 (FSZ):

— Cumple adecuadamente los requerimientos eléctricos.
— Baja tenacidad de 2 $MPa \cdot m^{-1/2}$.
— Deficiente resistencia al choque térmico.
— Baja resistencia a la fractura.

Circonia parcialmente estabilizada con 4,5 mol % de Y_2O_3 (PSZ):

— Conductividad eléctrica del orden de 0,05 $s \cdot cm^{-1}$.
— Mejor comportamiento termomecánico que el material FSZ.
— Problemas de envejecimiento a 200-300°C.

Circonia tetragonal policristalina con 3 mol % de Y_2O_3 (TZP):

— Conductividad de 0,02 $s \cdot cm^{-1}$ a 1.000°C.
— Excelente comportamiento termomecánico de los tres tipos de materiales observados.
— Fuerte degradación por envejecimiento.

3. ALTERNATIVAS PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES EMPLEADOS

Material FSZ

Aumentar la respuesta termomecánica por diferentes métodos, por ejemplo:

1. Dopado con diferentes óxidos, que entren en solución sólida.
2. Dispersar segundas fases.
3. Producir superficies reforzadas in situ.

Materiales PSZ y FSZ

Mejorar la conductividad eléctrica, y disminuir o eliminar la degradación t-m a bajas temperaturas, mediante:

1. Dopar adecuadamente el material para reducir la resistencia eléctrica del borde de grano.
2. Incorporar segundas fases u óxidos apropiados para eliminar los efectos negativos de la transformación t-m.
3. Fabricar materiales compuestos, mediante la dispersión de partículas pequeñas de determinados óxidos.

4. LA ALUMINA COMO UN OXIDO MULTIVALENTE PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES ELECTRICAS, MECANICAS Y DE ENVEJECIMIENTO EN ESTOS MATERIALES

Se ha observado que la incorporación de la alúmina a las tres estructuras de la circona, ya sea en proporciones pequeñas <1% formando soluciones sólidas, o bien introduciendo concentraciones más elevadas del orden de 1 a 30%, obteniéndose así materiales compuestos, ha dado como resultado en general una significativa mejora en las propiedades termomecánicas sin afectar sustancialmente las propiedades de transporte (1-2).

Por otro lado, la incorporación de alúmina reduce la degradación t-m (3-4), y a nivel de dopante favorece enormemente la densificación del material (5).

Asimismo algunos resultados de nuestro grupo indican que en materiales compuestos particularmente en TZP y en PSZ hay un importante aumento en la conductividad eléctrica (6), cuando la alúmina se introduce como una fase dispersa en dichas matrices.

5. LA ALUMINA COMO EFECTO EXCAVADORA («THE EXCAVENGER EFFECT») EN MATERIALES DE TZP

Varios autores (7), han publicado que la incorporación de alúmina como fase dispersa dentro de una matriz de TZP, induce una disminución de la resistencia eléctrica del borde de grano, y este aumento de la conductividad de las fronteras de grano pasa por un máximo cuando la proporción de alúmina se encuentra en un 10% en peso. Estos autores explican que como la sílice es la impureza persistente en los materiales de circona al incorporar partículas de alúmina, las cuales se sitúan, o bien dentro de los granos de circona y/o también en los bordes de grano. Estas partículas de alúmina durante la sinterización actúan como una excavadora (8) limpiando de sílice las fronteras de grano y ambos óxidos forman un silicato de aluminio estable, es decir la conocida mullita, que se incrustra dentro de la partícula de alúmina.

Cuando la concentración de alúmina supera los 10% en peso, las partículas de alúmina empiezan a coalescer. Este efecto entre las partículas de alúmina restringirán los caminos de difusión de las vacantes de oxígeno, y por lo tanto la conductividad eléctrica del borde de grano disminuirá linealmente en función de la concentración de alúmina.

6. AUMENTO DE LA CONDUCTIVIDAD TOTAL A BAJAS TEMPERATURAS EN MATERIALES COMPUESTOS DE PSZ-Al_2O_3

La figura 1 muestra la conductividad del interior y del borde de grano, en función del contenido en alúmina en % en peso, de una probeta de circona PSZ con 4,5 mol % de Y_2O_3. La conductividad de las distintas fases se midieron por espectroscopía de impedancia con un analizador de impedancia HP 4192 A en el rango de frecuencias de 10 Hz a 10^7 Hz y a temperaturas comprendidas entre 200 y 1.000°C. Al contrario de lo que está publicado en la literatura (8), el efecto alúmina no sólo aparece en el borde de grano sino también en el interior del mismo, ello implica que el efecto excavadora no puede explicar totalmente el comportamiento observado en la figura 1. El máximo de conductividad observado tiene lugar a la misma concentración de alúmina que el mostrado por Rajendran y col. (8).

Al ir incrementando la temperatura, el máximo de conductividad va desapareciendo como se observa en la figura 2 donde se representa la conductividad total en función del contenido en alú-

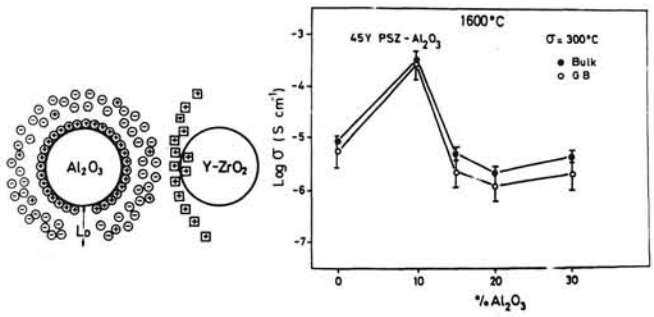

Fig. 1.—a) *Modelo de doble capa eléctrica aplicado a la muestra* $4{,}5Y_2O_3$-*PSZ/10* Al_2O_3. b) *Log. de la conductividad eléctrica en función del contenido en alúmina de la misma muestra.*

mina, y como puede observarse a 800°C el efecto de la alúmina prácticamente desaparece.

Curiosamente efectos similares a los presentados en la figura 1 se encuentran en conductores catiónicos, principalmente en haluros de plata y litio (9-10). En estos casos, también es la incorporación, dentro de la matriz de haluro, de partículas dispersas de alúmina, es decir un DSES (Dispersed Solid Electrolyte System), las responsables del fuerte aumento observado en la conductividad. Resultado bastante inesperado, ya que como todo el mundo sabe la alúmina es uno de los mejores materiales aislantes eléctricos.

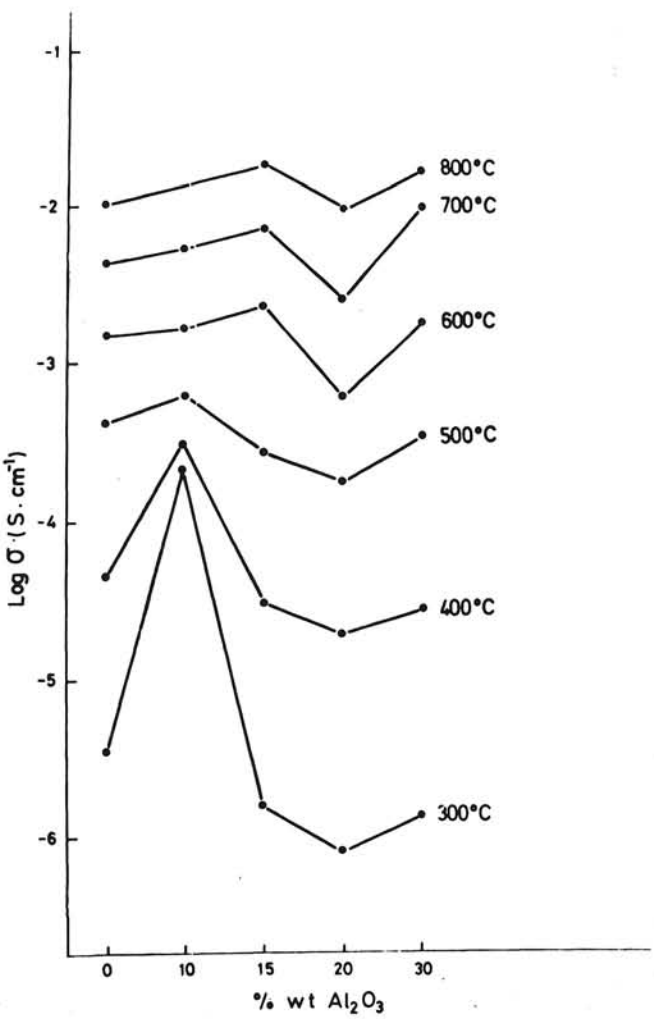

Fig. 2.—*Log. de la conductividad eléctrica de la muestra* $4{,}5Y_2O_3$-*PSZ/10*Al_2O_3 *en función del contenido de alúmina a diferentes temperaturas.*

7. TRANSPORTE ELECTRICO EN COMPUESTOS DE HALUROS QUE CONTIENEN UNA SEGUNDA FASE DISPERSA

Los bruscos aumentos observados en la conductividad eléctrica, de compuestos como por ejemplo LiI (10) y CuCl (11), cuando se introducen pequeñas partículas de alúmina, no pueden explicarse por la teoría clásica de la conductividad serie y paralelo que presentan multitud de materiales.

La teoría clásica de la conducción eléctrica y difusión en mezclas de dos fases (Wagner) (12), indica que la conductividad de una matriz cuando se introduce una fase dispersa esférica aislante viene dada por la ecuación:

$$\sigma_d = \frac{(1-f)\sigma_0}{1+0{,}5\ f} \qquad [1]$$

donde f es la fracción en volumen de las partículas dispersas σ_d es la conductividad de la fase matriz σ_0, y es la conductividad de la mezcla de las dos fases implicadas.

La teoría clásica predice que:

1. El coeficiente de difusión disminuye 1,5 veces en función de la fracción de volumen, sin embargo se han observado disminuciones de hasta 10 veces la fracción de volumen.
2. La teoría clásica no puede ser consistente con un aumento de la conductividad cuando se introduce una segunda fase dispersa. La teoría requiere que la conductividad de cualquier mezcla de fases es intermedia entre las propiedades de las dos fases separadamente.

Como antes hemos señalado, sin embargo hay muchos materiales que exhiben un comportamiento totalmente opuesto, cuando un DSES se introduce dentro de una matriz conductora, se observa un importante aumento de la conductividad (13).

Es evidente que la teoría clásica no explica este efecto, que además es bastante frecuente en varias mezclas de fases, algunas tan insólitas como la mezcla TiO_2 (semiconductor-matriz) y SiO_2 (aislante-DSES), en la que se observa también un significativo incremento de la conductividad electrónica del TiO_2, cuando un DSES como la sílice es incorporado en la matriz.

Por lo tanto el efecto de un DSES, puede darse en materiales con conducción electrónica, iónica y mixta indistintamente, para darse el efecto DSES se deben cumplir una serie de requisitos, que estudiaremos a continuación.

Cuando una segunda fase dispersa es incorporada dentro de una matriz, se pueden identificar entre otros, los siguientes mecanismos de interacción de energía potencial (15), cerca de las fronteras de grano.

1. Interacción electrostática entre los iones segregados desde la matriz y las fronteras de grano.
2. Interacción elástica debido al desajuste de tamaños iónicos o de los coeficientes de relajación de las fases implicadas.
3. Interacción dipolar entre los defectos cargados y los iones segregados en las fronteras de grano.

Wagner (12) es el primero que intenta un modelo basado en la interacción electrostática y establece una serie de cálculos teóricos de la conductividad eléctrica de muestras con un DSES. Los resultados de Wagner fueron aplicados por Crosbie (13), señalando los diferentes mecanismos que podrían gobernar el efecto DSES entre ellos los siguientes:

1. *La solubilidad* de un catión dentro de una matriz sobre la base de los bien conocidos modelos de defectos de diferentes valencias.
2. *La segregación de impurezas* a las superficies internas, lo que cambiaría la condición de electroneutralidad de la matriz y crearía más portadores de carga libres. Obviamente,

nuestros resultados no corresponden a ninguno de estos últimos mecanismos.

3. *Carga espacial-Doble capa eléctrica* que puede aparecer en las proximidades de partículas dispersas y cambiar el equilibrio de la concentración de defectos. En ausencia de impurezas, la carga puede ser transferida a las superficies internas a través de los procesos de adsorción. La segregación de la carga debe ser compensada en un volumen de la matriz tan próximo, que sea menor que el espesor efectivo de la frontera de grano de las fronteras L_D que es equivalente a una longitud de Debye.
Eligiendo el signo de tal manera que produzca una carga positiva sobre las partículas y un exceso de portadores negativos en la matriz o viceversa la conductividad eléctrica de la matriz es aproximadamente:

$$\sigma_d = \left(\frac{1 + 0{,}83g \mid z \mid fL_D}{r^2} \right) \sigma_b \qquad [2]$$

donde el factor g depende del potencial superficial y de la geometría de la dispersión, el valor de L_D que es la longitud de Debye electrostática y depende lo mismo que de la concentración de defectos de la matriz. El valor de z es la carga relativa a la red del defecto iónico, f es la fracción de volumen del DSES.

Esta ecuación establece que la conductividad debido a la doble capa eléctrica se incrementará por el inverso del radio al cuadrado del dispersante y dependerá directamente de la fracción de volumen y de la longitud de Debye. En general, se puede decir que los compuestos con más altos L_D son aquellos que exhiben la concentración de defectos de red intrínsecos más bajas, que quiere decir que el efecto de un DSES será más pronunciado en aquellos compuestos con pequeñas concentraciones de defectos puntuales y consecuentemente el efecto será más fuerte.

De los anteriores mecanismos, el más adecuado y que mejor se ajusta a los resultados experimentales es este último, y en él vamos a centrarnos a continuación.

8. APLICACION DE ESTOS MODELOS AL CASO DE LA COMPOSICION CERAMICA PSZ, CON UN DSES ALUMINA

El modelo de Crosbie tiene las siguientes implicaciones:

1. La disminución de conductividad después del máximo es debido a la coalescencia de las partículas de alúmina en granos cada vez más grandes a medida que aumenta la concentración de alúmina.
2. El radio de la partícula debe ser tan pequeño como sea posible, el potencial eléctrico de la frontera disminuye a medida que el radio de la partícula aumenta, así por ejemplo, para un radio de 10 μm se puede obtener un L_D de 0,1 μm, y para un radio de 1 μm se consigue un L_D de 0,2 μm (14).
3. El efecto de la alúmina es un fenómeno de baja temperatura.
4. A medida que la concentración de defectos de la matriz es más baja, el efecto de la alúmina es más importante, por lo tanto en principio TZP > PSZ > FSZ.

TABLA I

COMPARACION ENTRE LOS DIFERENTES MATERIALES DEL MODELO DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA

Material	$(\sigma_c/\sigma_M)_{exp}$	$(\sigma_c/\sigma_M)_{teo}$	r(μm)	L_D(μm)	Mecanismo
TZP	+1,1	+2,21	1,0	0,2	Crosbie + deformación + Coalescencia
PSZ	+30,0	+13,8	0,4-0,5	0,2	Crosbie + deformación
FSZ	—1,7	—1,25	0,6	—	Teoría Clásica V_δ-asociadas

σ_c = Conductividad Composite.
σ_M = Conductividad Matriz.
r = Radio de la partícula de alúmina dispersa.
L_D = Longitud de Debye.

Los cálculos obtenidos aplicando el modelo de Crosbie de la doble capa iónica en nuestras muestras se presentan en la tabla I. En ella se observa que la muestra tetragonal se ajusta bien al modelo para un radio de partícula tan alto como 1.0 μm; en el caso de la PSZ hay un desajuste entre los resultados experimentales y teóricos, ello puede ser debido a que debe incluirse en la ecuación el término de la interacción elástica en la ecuación de Poisson; por último, para el caso de la FSZ está claro que la disminución de conductividad es debido o a la existencia de asociación de pares vacantes-dopante, o que la teoría clásica se ajusta correctamente a este caso.

9. CONCLUSIONES

1. Parece ser que el modelo carga espacial-doble capa iónica podría explicar el comportamiento de los materiales compuestos obtenidos.

2. Si esto es así es importante aumentar L_D, disminuir el radio de la partícula del DSES introducido, y/o tratar previamente la superficie de la partícula antes de la sinterización.

3. Teniendo en cuenta los requerimientos del diseño de una pila de combustible, se está haciendo un gran esfuerzo para reducir la temperatura de operación. Por consiguiente si se logra entender correctamente el modelo de doble capa propuesto, seremos capaces de aumentar la conductividad del electrolito a valores requeridos, a temperaturas más bajas mediante la adición de concentraciones apropiadas de DSES, con tamaños de partícula, forma y naturaleza específicos.

BIBLIOGRAFIA

1. SATO, T. y SHIMADA, M.: *J. Mater Sci.*, 20 (1985), 3988-3991.
2. RAJENDRAN, S., ROSSELL, H. J. y SANDERS, J. V.: *J. Mat. Sci.*, 24 (1989), 1195-1202.
3. HERNÁNDEZ, M. T., RECIO, P. y JURADO, J. R.: Euroceramics. Vol. 2 Elsevier Applied Science, London-New York, 1989, pp. 2261-2265.
4. HERNÁNDEZ, M. T., JURADO, J. R. y DURÁN, P.: Proc. 7th CIMTEC. Montecatini, 1990.
5. BUCHANAN, R. C. y WILSON, D. M.: *Adv. Ceram.* Vol. 10. Ed. by W. D. Kingery. Massachusetts (USA), 1983, p. 256.
6. HERNÁNDEZ, M. T., JURADO, J. R. y DURÁN, P.: Proc. of The Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. Commission of the Europeans Communities. Atenas 1991, pp. 421-428.
7. RAJENDRAN, S., DRENNAN, J. y BADWAL, S. P. S.: *J. Mat. Sci. Lett.*, 6 (1987), 1431-1434.
8. BUTLER, E. P. y DRENNAN, J.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 65 (1982), 474-478.
9. SHAHI, K. y WAGNER JR.: Abstracts of Electrochemical Society Meeting, Boston (USA), May 1979.
10. LIANG, C.: *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1983), 1289.
11. JOW, T. y WAGNER JR, J. B.: *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979), 163.
12. WAGNER, C.: *J. Phys. Chem. Solids.*, 33 (1972), 1051.
13. CROSBIE, C.: *J. Solid State Chem.*, 25 (1978), 367.
14. TIKU, S. K. y KRÖGER, F. A.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63 (1980), 183.