



**UNIVERSITAT DE BARCELONA**

**FACULTAT DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LURGICA**

PROGRAMA: TECNOLOGÍA DE MATERIALS

BIENIO: 2001-2003

CO-DIRECTORES: DR. FERRAN ESPIELL ÁLVAREZ  
DRA. MERCÈ SEGARRA I RUBÍ  
DR. ALBERTO CALLEJA LÁZARO

**“SÍNTESIS DE CERÁMICOS TECNOLÓGICOS  
MEDIANTE MÉTODOS DE COMBUSTIÓN DE  
GELES DE ACRILAMIDA”**

Memória presentada por :

D. Javier García Capdevila

Para optar al grado de Doctor por la

Universitat de Barcelona.

Barcelona, Febrero de 2007



## **Capítulo 3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

La experimentación es una estrategia para encontrar respuesta a un problema concreto. Se fundamenta en realizar procesos para generar e interpretar datos con el objetivo de obtener información. En algunos casos concretos, donde se manipula un gran número de variables, es recomendable el uso de metodologías específicas para generar y analizar datos.

La estadística ha desarrollado métodos con rigor científico, susceptibles de poder ser aplicados en diferentes situaciones experimentales. A estos métodos se les denomina diseño de experimentos (DoE).

En este capítulo se reseñarán brevemente aquellas técnicas instrumentales y de análisis de datos utilizadas para estudiar y caracterizar los materiales desarrollados a lo largo de todo el trabajo.

### **3.1 Diseño de experimentos en la síntesis de óxidos (DoE).**

El diseño de experimentos trata sobre los planes de experimentación que resultan más eficaces, es decir nos aportan la máxima información en el mínimo número de ensayos experimentales. El propósito final es deducir la forma en que una serie de variables (factores) que dependen del proceso, afectan a una o varias características (respuestas) de interés.

Para ello el experimentador debe establecer una planificación coherente del estudio. En general, se deben seguir las siguientes etapas:<sup>1</sup>

*Definir el problema.* Es importante en primer lugar definir y justificar la razón por la cual se inicia un experimento.

*Establecer el objetivo.* Debemos tener una idea clara de cuál es el fin que perseguimos. De lo contrario, podemos desviarnos hacia cuestiones secundarias de menor importancia; y, por tanto obtener conclusiones poco útiles para nuestro propósito.

*Seleccionar las variables.* Se debe considerar qué variables o factores pueden afectar a la respuesta buscada y no derrochar esfuerzos en estudiar parámetros que sepamos, a priori, que no son importantes. Relacionado con esto, está el pensar si será factible controlar las variables durante la experimentación.

*Determinar los niveles de los factores.* Se entiende por nivel como el valor que puede tomar un factor en un determinado experimento. Normalmente los factores sólo toman dos niveles, el nivel alto (+) y el bajo (-). Este paso es crítico, ya que por muy influyente que sea un factor, puede aparecer como no importante si sus niveles se han escogido demasiado próximos. También, al contrario, un parámetro que afecte poco a la respuesta puede resultar crítico si el intervalo se elige demasiado amplio.

*Seleccionar las respuestas.* En un solo diseño pueden estudiarse varias respuestas simultáneamente. Hay que prever en este caso que el sistema de medición de estas respuestas no añada variabilidad al estudio, o por lo menos controlar la magnitud de esta variabilidad a la hora de interpretar los resultados.

*Diseñar el experimento.* Ahora se debe seleccionar el diseño estadístico más adecuado (diseño factorial completo, fraccionado, bloqueado...). Debemos llegar a un compromiso entre la información que obtenemos y el número de experimentos que hay que realizar.

*Realizar el trabajo experimental.* Básicamente, debemos preocuparnos de poder llevar a cabo todos los experimentos diseñados con el mínimo de incidencias que puedan introducir indeterminaciones en nuestro ensayo, como por ejemplo cambios en las materias primas, diferentes operadores si no se ha considerado como una variable, etc. También hay que controlar la realización del propio experimento con el fin de detectar sucesos no previstos para corregirlos, si es posible, o incluirlos en el análisis de los resultados.

*Analizar los datos e interpretar los resultados.* Se deben revisar los datos para detectar posibles errores y limitar las conclusiones a términos de significado estadístico. Asimismo se deben señalar las implicaciones de los resultados para su aplicación práctica.

### **3.1.1 Diseños factoriales completos.**

En general, un DOE contempla la realización de diseños factoriales. Se entiende por diseño factorial aquel en que los valores de todos los parámetros se varían simultáneamente. En experimentación, los diseños más utilizados son los diseños factoriales a dos niveles ( $2^k$ ), donde k es el número de factores a controlar. Encontramos un ejemplo sencillo de uso e interpretación del método para síntesis de nanocomposites en el trabajo de A. Basumallick *et al.*<sup>2</sup> Estos métodos presentan el inconveniente que el número de experimentos a realizar crece enormemente al aumentar el número de parámetros.

### **3.1.2 Diseños factoriales fraccionados.**

Es normal que en una respuesta puedan afectar 6, 7, o más factores. En el último caso un diseño factorial completo necesita la realización de  $2^7=128$  experimentos. Aunque en química combinatoria es un valor frecuente, en la mayoría de los casos tal cantidad de ensayos se aleja de lo razonable. Para tales situaciones se recurre a los diseños factoriales fraccionados<sup>3</sup>, que permiten estudiar un número elevado de factores con un número de experimentos mucho menor que los diseños factoriales completos.

Para los diseños fraccionados se mantiene la nomenclatura  $2^{k-p}$  donde 2 es el número de niveles, k el de factores y p indica el grado de fraccionamiento.

Hay que tener en cuenta que en un DOE se estudia el efecto de cada factor y las posibles interacciones entre éstos. Si existe interacción entre los factores A y B, quiere decir que la influencia del factor A sobre el sistema depende del nivel de B. En un diseño factorial completo, estimamos por separado cada efecto principal y sus interacciones. En los diseños fraccionados un único valor corresponde a la suma de varios efectos; se dice entonces que estos efectos están confundidos. Estos términos confundidos pueden ser interacciones de tres o cuatro factores que, generalmente, no tienen importancia y son despreciables. Pero también puede darse el caso que se confunda un efecto principal con la interacción de otros dos factores, con lo que perdemos información útil del sistema. El precio que pagamos por la disminución de experimentos que comporta un diseño factorial fraccionado, es una reducción en la precisión en la estimación de un efecto.

Al nivel de confusiones que presenta un diseño se le denomina resolución. Así, en un diseño de resolución cuatro, habrá confusión entre dos interacciones de dos factores cada una (por ejemplo AxB y CxD) o entre un efecto principal y una interacción entre tres parámetros (por ejemplo A y BxCxD). Para una resolución de orden tres, existe confusión entre un factor principal y la interacción de otros dos factores (A y BxC), ...etc. La resolución suele indicarse en la notación del diseño con números romanos, por ejemplo  $2^{4-1}_{IV}$ , o  $2^{5-2}_{III}$ .

### **3.1.3 Diseño factorial Plackett-Burman.**

Los diseños factoriales de Plackett-Burman son un caso particular de diseños factoriales fraccionados de resolución III en los que se estudian  $K=N-1$  variables, donde K es el número de factores y N el número de experimentos y múltiplo de 4. La matriz de diseño y la estructura de las confusiones son complicadas. Por ejemplo, en un diseño de 12 experimentos cada efecto principal se confunde con las interacciones de segundo orden donde no participa él mismo (en total 45 confusiones), Se hace necesario acudir a software específico para tratar semejante cantidad de datos.

Las ventajas del método se ponen de manifiesto en el momento en que en nuestro sistema se puede suponer que la variación de un factor entre dos niveles es lineal y que, además, no existen interacciones entre los factores. En

este punto, podemos despreciar las interacciones y obtener información únicamente de los factores principales con un número reducido de experiencias.

En la práctica, las matrices de Plackett-Burman se utilizan como método de barrido (*screening*) con el objetivo de identificar las variables importantes en un proceso que tienen realmente influencia en la respuesta. Otra aplicación de este tipo de estudios son los ensayos de robustez de un método. En este caso lo que buscamos es que ninguna variable sea significativa en un rango de niveles lo más ancho posible. En la práctica implica que durante un proceso de fabricación se admite una variación de los factores sin que el resultado del experimento se vea afectado. Es el tipo de metodologías que son interesantes a nivel industrial, ya que el control de las variables de proceso no resulta crítico.

En este trabajo se ha planteado una matriz Plackett-Burman para el estudio de siete factores en doce experimentos y con una resolución III. Es un ensayo a medio camino entre los diseños factoriales fraccionados  $2^{7-3}$  y  $2^{7-4}$ , como se detalla en la tabla adjunta. El hecho de considerar las interacciones como despreciables, nos permite tener las mismas conclusiones que un diseño factorial fraccionado con un número menor de experimentos.

Tabla 3-1.- Resolución y número de experimentos para diferentes ensayos factoriales fraccionados.

Ensayo	Nomenclatura	Experimentos	Resolución
Factorial completo	$2^7$	128	V+
Factorial fraccionado (1/2)	$2^{7-1}$	64	V+
Factorial fraccionado (1/4)	$2^{7-2}$	32	IV
Factorial fraccionado (1/8)	$2^{7-3}$	16	IV
<b>Plackett-Burman</b>	<b><math>2^{7*3/32}</math></b>	<b>12</b>	<b>III</b>
Factorial fraccionado (1/16)	$2^{7-4}$	8	III

### 3.1.4 Representación gráfica de resultados.

Para interpretar más fácilmente los resultados que ofrece el diseño de experimentos y detectar los efectos que son significativamente importantes, se suelen convertir los datos en gráficos estadísticos. Los tipos más frecuentes

son los Diagramas de Pareto y las representaciones de Probabilidad Normal de los efectos.

En una distribución normal, se sigue un comportamiento típico de campana de Gauss, donde, para un conjunto suficientemente grande de datos, se representa la frecuencia con que aparece un determinado valor respecto a ese mismo valor. Los puntos que se encuentran en las colas de la distribución, tienen menos posibilidades de ocurrir que los que están en el centro. En un diseño factorial, los efectos grandes, tanto positivos como negativos, tienen una menor posibilidad de suceder. Por tanto la mayoría de los valores estarán entorno a cero. Si representamos en papel normal la probabilidad acumulada respecto al valor del efecto, todos los efectos significativos caerán fuera de la línea recta.

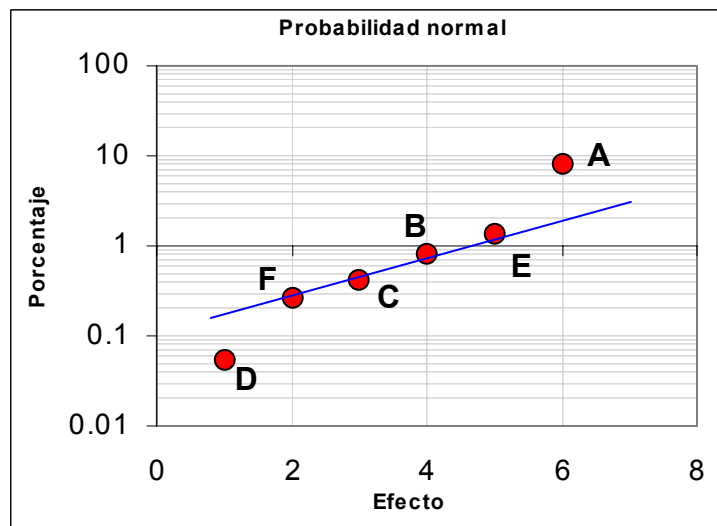


Figura 3-1.- Diagrama de distribución normal para un proceso hipotético.

El otro tipo de gráfico frecuente en las interpretaciones de diseños de experimentos es el Diagrama de Pareto normalizado. En este formato representamos en ordenadas una escala de valores normalizados para los efectos. En abscisas se disponen los efectos, propiamente dichos, ordenados de mayor a menor. Encontramos también una barra vertical que indica a partir de qué punto un factor es estadísticamente significativo para un determinado intervalo de confianza, que normalmente se escoge del 95%.



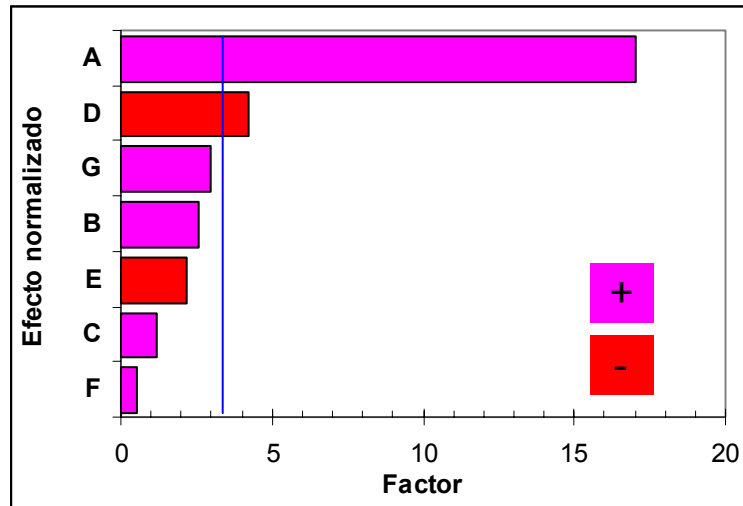


Figura 3-2.- Diagrama normalizado de Pareto.

Obtenemos además otra información adicional, de tipo cualitativo, ya que el signo que un factor determinado muestra en un diagrama de Pareto, se puede asociar a una relación directa, en caso de signos positivos, o inversa si el signo es negativo, entre la variación del factor y la variación de la respuesta medida. En nuestro ejemplo un aumento en el valor del parámetro A provoca un incremento en la respuesta, mientras que para el parámetro D causarían una disminución de la respuesta.

## 3.2 Técnicas de caracterización.

### 3.2.1 Análisis elemental.

Las técnicas de análisis elemental permiten determinar el N, C, H y S presentes en la muestra sujeta a estudio. En la mayoría de ocasiones se trabaja con materiales orgánicos, aunque es susceptible de ser aplicada en todas aquellas situaciones donde es posible un desprendimiento de  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  o  $SO_2$ .

La determinación transcurre mediante la combustión de la muestra en un horno a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Los gases generados se impulsan, mediante una corriente de gas portador (normalmente helio), a través de una serie de reactivos que sirven para limitar el número de especies gaseosas presentes en la mezcla. En este momento la mezcla gaseosa pasa por un detector de conductividad térmica (TCD) que permite medir  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  o  $SO_2$ . A partir de estos valores, se determina el contenido en cada elemento y se obtienen los resultados.

En nuestro caso se ha utilizado un equipo *EA 1108 CHNS-O de Carlo Erba Instruments* para realizar la cuantificación de N y C residuales en las muestras tras los respectivos tratamientos térmicos. Estos elementos, que pueden provenir de nitratos y carbonatos que no han descompuesto tras la síntesis, actúan como indicadores de que la reacción de combustión no ha sido completa.

Las medidas se realizan siempre por triplicado, aplicando la corrección correspondiente al valor de una muestra sin C o N (blanco). El resultado final es el valor promedio de las tres medidas en tanto por cierto en peso del elemento. A continuación se muestra un cromatograma típico obtenido con esta técnica.

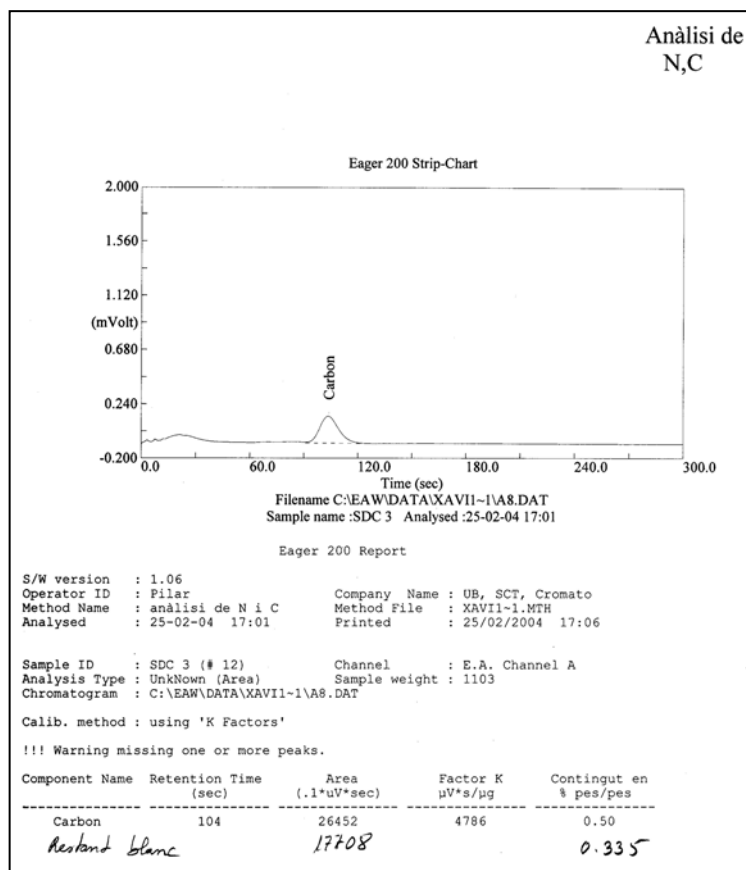


Figura 3-3.- Ejemplo de hoja de resultados de análisis elemental.

### 3.2.2 Reología.

Los estudios de la viscosidad de pastas para el conformado de láminas o *tape casting* se han llevado a cabo en un reómetro de tensión controlada *Haake RS 100* equipado con un sensor de placas paralelas de 20 mm de diámetro HPP 35 con una separación entre placas de 0,4 mm.



Figura 3-4 .- Fotografía del reómetro Haake RS100 con el que se ha medido la viscosidad de las muestras.

Las suspensiones coloidales se han obtenido mezclando los disolventes adecuados con los aditivos orgánicos y el óxido en polvo con la ayuda de una punta de sonicación (*Ultrasonic Bandolin Sonoplus*). Tras cinco minutos de ultrasonidos las muestras son tapadas herméticamente y mantenidas a 25 °C en un baño termostatzado hasta su utilización.

Los ensayos realizados son test de fluencia, en el argot se denominan *creep-test*. Consisten en colocar la muestra fluida entre las dos placas del sensor. Al hacer girar éstas podemos medir la deformación ( $\gamma$ ) que experimenta la muestra para una tensión ( $\tau$ ) dada. Esta tensión aplicada puede variar en el tiempo o no, en nuestro caso la  $\tau$  será constante en el tiempo.

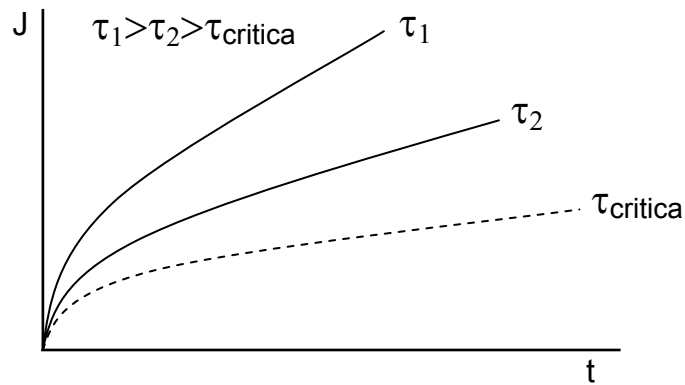


Figura 3-5 .- Ensayo de fluencia para diferentes tensiones aplicadas.

En general, no se trabaja con la deformación de forma directa, sino con su valor dividido por la tensión aplicada ( $J$ ). Esto es así porque la inversa de la pendiente en cada punto de la zona lineal es precisamente la viscosidad ( $\eta$ ). La extrapolación de la viscosidad a tiempo cero nos da el parámetro buscado ( $\eta_0$ ).

Debemos adecuar la tensión de cizalla para que caiga por debajo de la tensión crítica, momento en el cual las pendientes de la gráfica  $y$ , por tanto, las viscosidades obtenidas son independientes de la tensión aplicada.

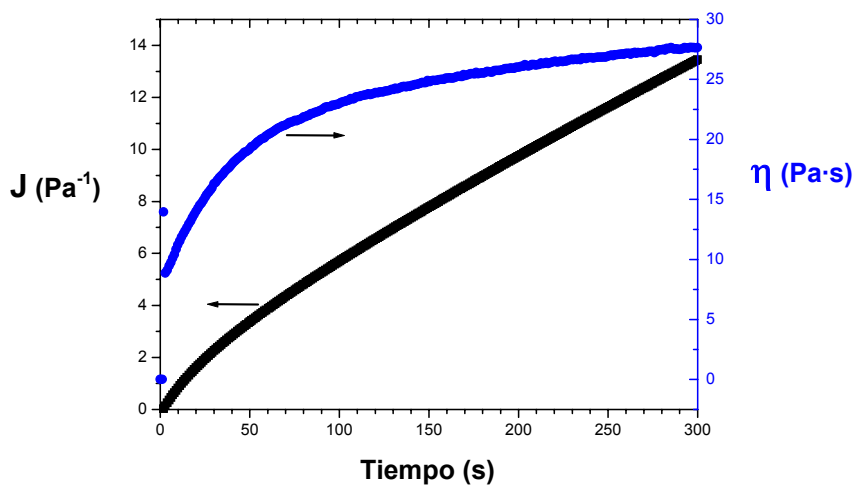


Figura 3-6 .- Ensayo de fluencia típico para una pasta de YSZ.  $J$  es la medida experimental y  $\eta$  la viscosidad calculada.

Vemos en la figura 3-6 cómo  $J$  no alcanza el estado estacionario sino que crece con el tiempo. Este fenómeno se atribuye a fenómenos de evaporación de los disolventes que provocan un ligero aumento en la viscosidad de la

muestra con el tiempo. Fijamos ensayos con una duración de 300 s para poder comparar los valores obtenidos de viscosidad a tensión cero.

### 3.2.3 Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) tiene un fundamento sencillo. Básicamente consiste en medir la diferencia en el aporte de calor necesario para calentar un recipiente con la muestra a ensayar a la misma velocidad que otro recipiente vacío que actúa como patrón. Si representamos la diferencia de producción de calor en ambos calefactores en función de la temperatura obtendremos un gráfico del tipo:

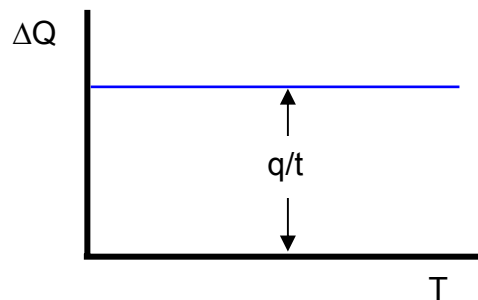


Figura 3-7.- DSC en el caso que en la muestra no ocurra ningún proceso.

Esto significa que estamos midiendo el calor absorbido por la muestra en función de la temperatura. Si nuestra probeta experimenta algún proceso exotérmico, como por ejemplo una combustión, el calefactor debe aportar una menor cantidad de calor para mantener la velocidad de calentamiento y la curva diferencial muestra el aspecto de la figura 3-8(a). Si por el contrario la muestra sufre una transformación endotérmica, como sería el caso de una fusión, ocurre el proceso contrario y tenemos un pico como en la figura 3-8(b).

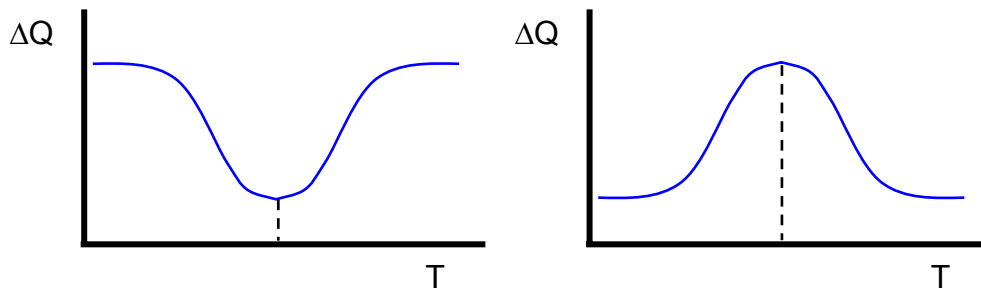


Figura 3-8.- DSC para procesos (a) exotérmico y (b) endotérmico.

En este trabajo se ha utilizado un calorímetro diferencial *DSC-822e/400* de *Mettler Toledo* para obtener espectros en atmósferas de aire i de oxígeno. El

intervalo de temperaturas de trabajo va de los 30 ° a los 600 °C y se han utilizado velocidades de calentamiento típicas de 10 °C/min.

A continuación se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos.

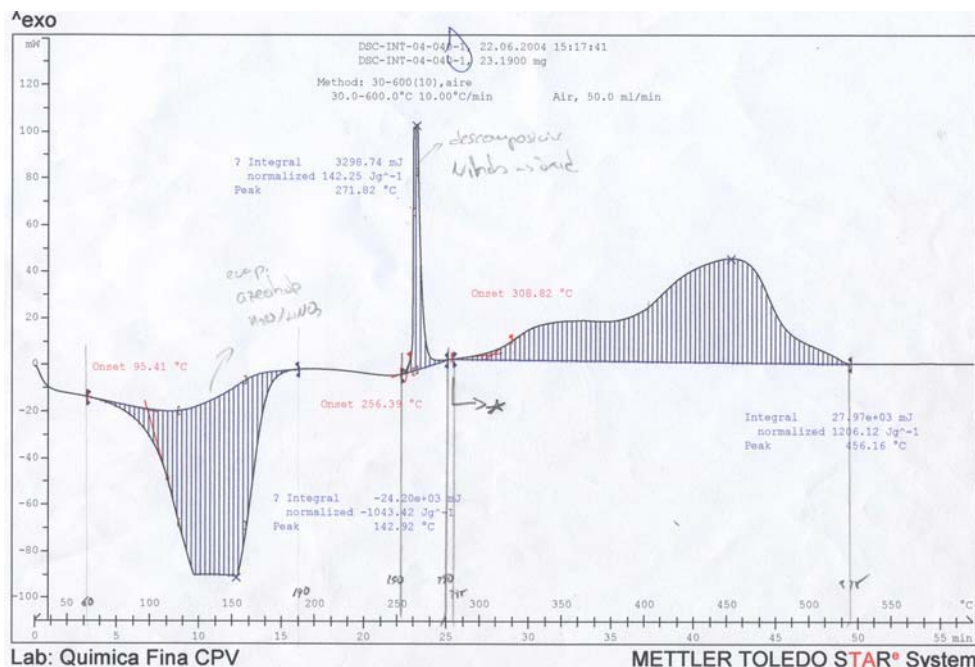


Figura 3-9.- Ejemplo de hoja de resultados para DSC.

La termogravimetría (TG), por su parte, todavía presenta unos fundamentos mucho más sencillos. Consiste en representar la variación en el peso de la muestra a lo largo de un intervalo de temperaturas. A partir de la temperatura de aparición de un proceso y la pérdida de peso asociada, combinado con la información energética obtenida del DSC, obtenemos información acerca del proceso de degradación de la muestra. Podemos determinar las temperaturas a las que deben transcurrir los diferentes tratamientos térmicos para que sean efectivos, así como las etapas intermedias por las que éstos transcurren.

Se ha utilizado una termobalanza *TGA-SDTA 851e/SF/1100 de Mettler Toledo* para los estudios entre 30° y 1000 °C, de nuevo con rampas de 10 °C/min y atmósferas de aire y O<sub>2</sub>, en la obtención de termogravimetrías como la siguiente:

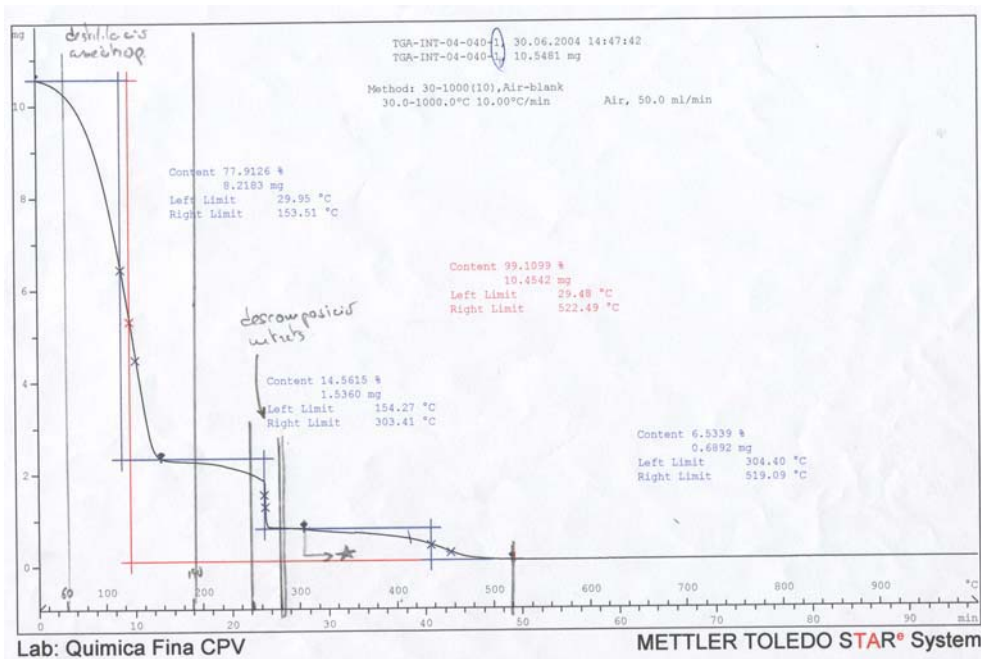


Figura 3-10.- Ejemplo de hoja de resultados para TG.

### 3.2.4 Determinación de la densidad.

Para sólidos con una morfología regular la técnica mas apropiada para determinar el volumen verdadero de la pieza es la medición directa de las dimensiones.

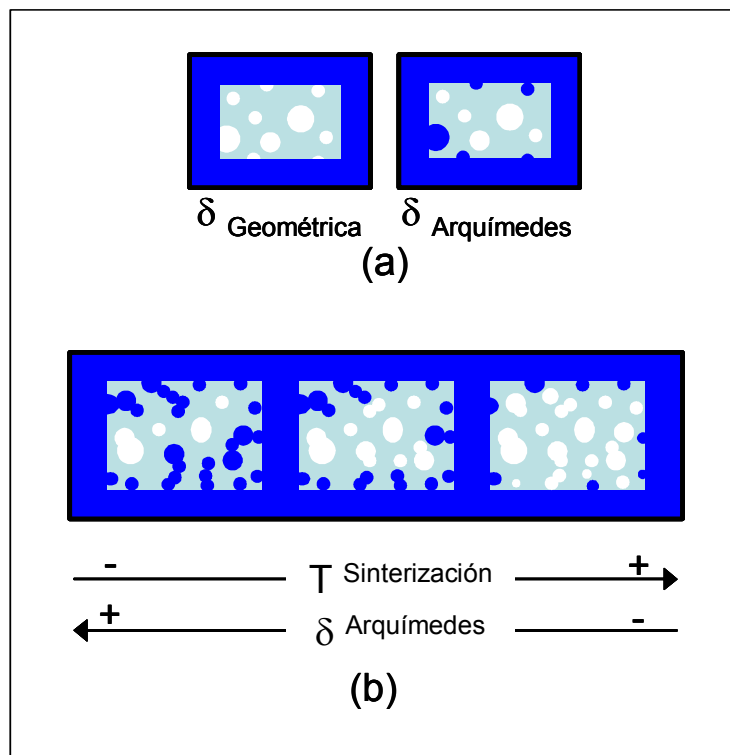


Figura 3-11.- Problemática en la medida de la densidad.

En caso que la pastilla no sea regular o presente faltas de material debemos recurrir a otras técnicas como la determinación por inmersión o método de Arquímedes. La muestra es pesada al aire y sumergida en un líquido de densidad conocida en el que no es soluble. La diferencia de peso entre las dos medidas se puede relacionar con el volumen del espécimen y a partir de aquí obtener su densidad.

Este procedimiento resulta más aproximado puesto que el líquido se introduce por los poros abiertos en la superficie y determinamos un volumen menor que el real, ver figura 3-11(a).

En caso de que se dé la introducción de líquido por los canales de la muestra, estamos considerando un menor volumen, mientras que el peso permanece constante. Esto conlleva a sobreestimar la densidad, puesto que únicamente contamos como poros aquellos internos y cerrados a los que el líquido no puede llegar. Para muestras densas, este efecto resulta despreciable pero para pastillas muy porosas o con poros interconectados puede dar lugar a errores muy importantes que falsearán totalmente la medida. Tal y como se puede ver en la figura 3-11(b), a medida que la temperatura de sinterización crece y la difusión atómica va cerrando los poros y canales más internos, el líquido puede penetrar en menor medida, la densidad decrece y nos acercamos al valor real de la misma.

Aunque este efecto complica la determinación exacta de la densidad de muestras sinterizadas, se puede aprovechar para conocer la morfología interna aproximada de las mismas. En efecto, podemos utilizar la densidad geométrica para calcular la porosidad total, mientras que la densidad por Arquímedes nos informará de la porosidad cerrada. La diferencia entre ellas será pues la porosidad abierta o conectada. Más aún, la comparación entre ambas determinaciones nos ofrece un criterio sobre cuando la medida es acertada o no. Para validar una medida deben coincidir ambos valores. Esto solo ocurre para valores de densidad geométrica superiores al 75%, por debajo de este valor la densidad por Arquímedes no es fiable.



### **3.2.5 Difracción de rayos X (DRX).**

La difracción de rayos X es una de las técnicas fundamentales en el análisis estructural de sólidos cristalinos. La longitud de onda de los rayos X es del mismo orden que las distancias interatómicas en los cristales iónicos, los cuales actúan como redes de difracción. Se da la particularidad que las direcciones e intensidades de los rayos difractados son características para cada cristal. Así, se puede asignar unívocamente un espectro de difracción a una estructura y composición determinada.

La DRX es una técnica ampliamente utilizada dentro del ámbito de la Ciencia de los Materiales. Esto ha provocado que se desarrollen multitud de metodologías diferentes de trabajo para poder extraer toda la información de la muestra. Existen sistemáticas para trabajar con muestras monocristalinas o en polvo, para cuantificar mezclas, para identificar desorientaciones cristalinas, tensiones internas, etc.

En este trabajo se ha utilizado la difracción de polvo para la identificación y determinación de estructuras, el método de Scherrer para la evaluación de tamaños coherentes de difracción y el método de Rietveld para la simulación y ajuste de espectros experimentales y la obtención de los parámetros de red.

La mayoría de determinaciones se han llevado a cabo en un difractómetro de polvo *Siemens D-500* con geometría Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ . Se han barrido ángulos de  $5^\circ$  hasta  $100^\circ$ , con un paso de  $2\theta = 0,05^\circ$ .

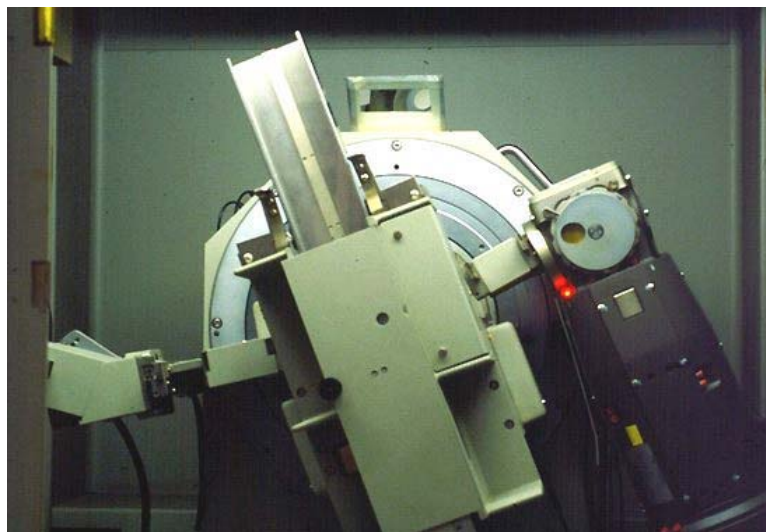


Figura 3-12.- Difractómetro Siemens D-500 con cargador de muestras automático.

### **3.2.6 Método de determinación de superficies *Brunauer-Emmett-Teller (BET)*.**

Es el método más común para la medición de áreas superficiales y se basa en la adsorción física de un gas en la superficie del sólido a determinar. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio en punto de ebullición normal (-195,8 °C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Estos volúmenes se corresponden con el volumen de la monocapa de gas adsorbido y por tanto se pueden relacionar con la superficie expuesta a la adsorción.

Como se verá más adelante, también es posible relacionar superficie con tamaño de partícula, mediante una sencilla ecuación.

En la determinación de la superficie BET de los óxidos producidos, se ha utilizado un porosímetro *Micromeritics Asap 2000*, como el mostrado en la figura siguiente.



Figura 3-13.- Porosímetro Micromeritics Asap 2000, utilizado en la determinación de superficies BET.

### **3.2.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

Las técnicas de microscopia electrónica son una herramienta tan habitual en el ámbito de la Ciencia de Materiales, que queda fuera de lugar una explicación extensiva de los principios y aplicaciones de las mismas. Bastará con incidir en el hecho que la microscopia de barrido permite extraer de la muestra información morfológica, topográfica, estructural y microanalítica, mediante la

combinación del uso de electrones secundarios con retrodispersados (BSE). En nuestro caso ha sido muy útil en la caracterización de las espumas y xerogeles. También se ha utilizado en la determinación de tamaños de partícula de polvos, así como para la medida de los diámetros de grano en piezas sinterizadas. Algunas veces se ha empleado el microscopio electrónico para conseguir información de la composición de zonas concretas mediante técnicas de microanálisis EDX.

Los equipos utilizados han sido diversos: un *Jeol JSM-840* con sistema de microanálisis *AN10000* con detección desde el sodio y detector de electrones BSE de estado sólido, un *Hitachi H-2300* con detector de BSE de tipo Robinson y un *Leica Stereoscan S360* con microanálisis *Inca Energy Serie 200 de Oxford Instruments* con detección desde el berilio y un detector de BSE de estado sólido.



Figura 3-14.- Microscópio electrónico de barrido Jeol JSM-840.

### **3.2.8 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).**

De nuevo nos encontramos ante una técnica que, por conocida y utilizada no será introducida en detalle. En este trabajo se ha empleado la microscopia electrónica de transmisión en aquellos casos que requerían de la capacidad de aumento que proporciona la técnica, es decir, en estudios morfológicos y estructurales de partículas independientes de muy pocos nm de diámetro, o bien la identificación y obtención de parámetros de celda de óxidos mediante difracción de electrones.

Los aparatos utilizados han sido, un Philips 301 y un Hitachi 600AB con cámara digitalizadora como el mostrado en la figura siguiente.

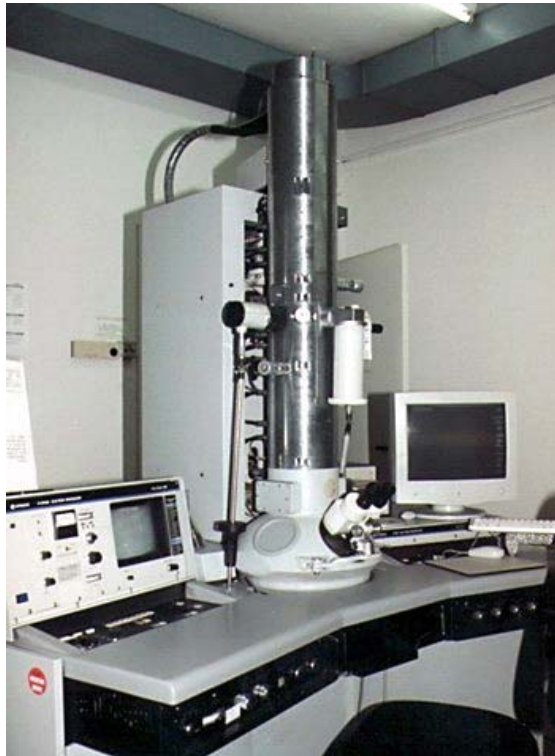


Figura 3-15 .- Microscopio electrónico de transmisión  
Hitachi 600AB

### **3.2.9 Espectroscopia de impedancias.**

Es muy difícil resumir en pocas palabras todos los fundamentos, conceptos e implicaciones de una técnica tan sutil y complicada como la espectroscopia de impedancias (EI), merecedora por sí misma de muchos y muy elaborados trabajos.

De manera concisa, podemos decir que la técnica más general, consiste en aplicar un estímulo eléctrico, un voltaje o corriente conocidos, a los electrodos y observar la respuesta, la corriente o el voltaje generados en el material de estudio. Habitualmente, se asume que las propiedades del sistema son invariantes en el tiempo, pudiendo determinar éstas, sus interrelaciones y su dependencia de factores controlables como la temperatura, la presión parcial de oxígeno, voltajes estáticos aplicados, etc.

Al estimular eléctricamente el sistema, tienen lugar multitud de procesos microscópicos que en conjunto llevarán a una determinada respuesta eléctrica

del material. Estamos hablando de transporte electrónico a través de los conductores, transferencias electrónicas en las interfases electrodo-electrolito, o entre especies neutras y cargadas, del flujo de los iones a través del electrolito, etc. El gradiente de partículas cargadas que se establece en el material será función de la resistencia óhmica de electrodos y electrolito y del régimen de transferencia en las interfases. Este flujo puede ser, además, impedido por las fronteras de grano, segundas fases no conductoras, o anomalías dentro del material como, por ejemplo, defectos puntuales o porosidad.

Existen diferentes tipos de estímulo eléctrico estudiados a través de estas técnicas, aunque el más común y utilizado es la medida de la impedancia a lo largo de un rango de frecuencias. Se aplica un potencial AC a una frecuencia dada y se mide el desfase y la amplitud, o la parte real e imaginaria, de la intensidad generada a esa frecuencia.

Puede ser estudiada cualquier propiedad intrínseca del material que influya sobre la conductividad del sistema electrodo-material. Los parámetros medidos mediante espectroscopia de impedancias pertenecen, generalmente, a dos categorías: aquellas pertinentes propiedades intrínsecas del material, como pueden ser la conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentraciones de equilibrio de especies cargadas, y ratios de generación-recombinación en el material, o bien aquellos factores que conciernen a la interfase electrodo-material, como ratios y constantes de absorción-desorción, capacidades de la región interfacial y coeficientes de difusión de especies neutras en el mismo electrodo.

Se ha desarrollado un sofisticado instrumental con el objetivo de medir y analizar la respuesta a señales de baja amplitud entre,  $10^{-4}$  y  $10^6$  Hz. El perfeccionamiento de nuevo software con interfaces más amables y automatizados ha llevado a la EI fuera del laboratorio y está entrando con fuerza en el mundo de la industria en áreas como el control de calidad de pinturas o emulsiones, en tecnologías de capa fina, en estudios de corrosión, etc.

### 3.2.9.1 Definición de impedancia<sup>4</sup>.

Aplicamos a la celda de medida una señal monocromática del tipo :

$$v(t) = V_m \sin(\omega t)$$

de frecuencia  $\nu = \omega/2\pi$ , y observamos el estado estacionario resultante:

$$i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$$

donde  $\theta$  es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, cero para un comportamiento resistivo puro. Se puede definir la impedancia convencional  $[Z(\omega)]$  como:

$$Z(\omega) = v(t)/i(t)$$

Su módulo y ángulo de desfase serán, respectivamente:

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m(\omega) ; \theta(\omega)$$

La magnitud y dirección de un vector en el plano se puede expresar como el vector suma de las componentes  $a$  y  $b$  a lo largo de los ejes, es decir por el número complejo  $Z = a + jb$ . El número imaginario  $j \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(j\pi/2)$  representa la rotación de  $\pi/2$  radianes en sentido antihorario frente al eje  $x$ . Así, la parte real de  $Z$ ,  $a$ , corresponde a la dirección del eje real  $x$  y la parte imaginaria,  $b$ , se sitúa sobre el eje  $y$ . Una impedancia  $Z(\omega) = Z' + jZ''$  es un vector y puede ser representada en el plano, ya sea en coordenadas polares como cartesianas, como puede verse en la figura 3-16.

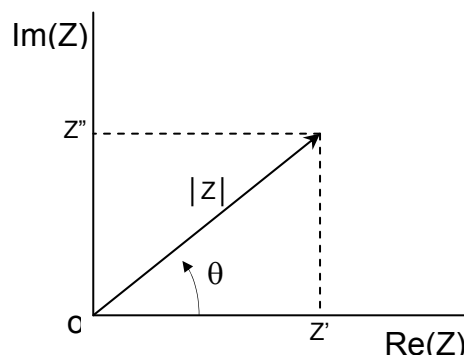


Figura 3-16 .- Impedancia Z en el plano complejo.

En este gráfico, los valores de ambas coordenadas rectangulares se determinan claramente.

$$\text{Re} (Z) \equiv Z' = |Z| \cos (\theta)$$

$$\text{Im} (Z) \equiv Z'' = |Z| \sin (\theta)$$

con un desfase:

$$\theta = \tan^{-1} (Z'' / Z')$$

y un módulo:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$$

en forma polar, Z puede ser escrita como:

$$Z(\omega) = |Z| \exp (j\theta)$$

que se transforma en la forma rectangular a través del uso de las relaciones de Euler:

$$\exp (j\theta) = \cos (\theta) + j \sin (\theta)$$

En general, Z es dependiente de la frecuencia. Los ensayos convencionales de espectroscopia de impedancias consisten en la medida de Z como función de  $\nu$  o  $\omega$  frente a un amplio rango de frecuencias. Es de la estructura resultante de  $Z(\omega)$  de donde se deriva la información de las propiedades eléctricas del material bajo estudio.

### 3.2.9.2 Circuitos equivalentes.

Los valores experimentales de impedancias para un determinado sistema electrodo-material, deben ser analizados usando un modelo matemático basado en una teoría plausible o mediante circuitos equivalentes relativamente empíricos que predicen una estimación de la impedancia,  $Z_i(\omega)$  o  $Z_{ec}(\omega)$  respectivamente. Los resultados experimentales,  $Z_e(\omega)$ , se comparan con  $Z_i(\omega)$  o  $Z_{ec}(\omega)$  y se reajusta el modelo teórico hasta que coincide lo más perfectamente posible con la observación experimental.

Un análisis de los procesos de transporte de carga presentes en una celda experimental, sugieren que una combinación en serie o paralelo de



resistencias, condensadores e incluso inductancias, pueden ser adecuados para describir la respuesta de una medida de EI.

Hasta ahora hemos considerado los elementos del circuito equivalente como ideales. En la práctica existe una distribución de propiedades en el espacio que no permite 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.

Todavía existe un problema potencialmente más serio en el análisis mediante circuitos equivalentes. ¿Cuál, de las infinitas combinaciones posibles, debe ser usada? Un circuito equivalente con tres o más elementos puede ser reorganizado de diferentes maneras rindiendo exactamente la misma  $Z_{ec}(\omega)$  para todas las frecuencias<sup>4</sup>, ver figura 3-17. 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?

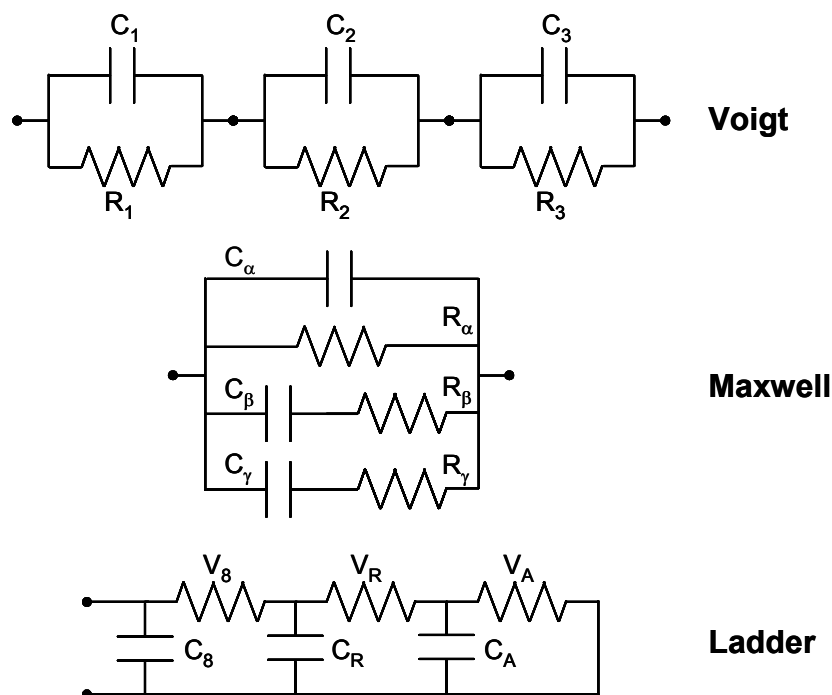
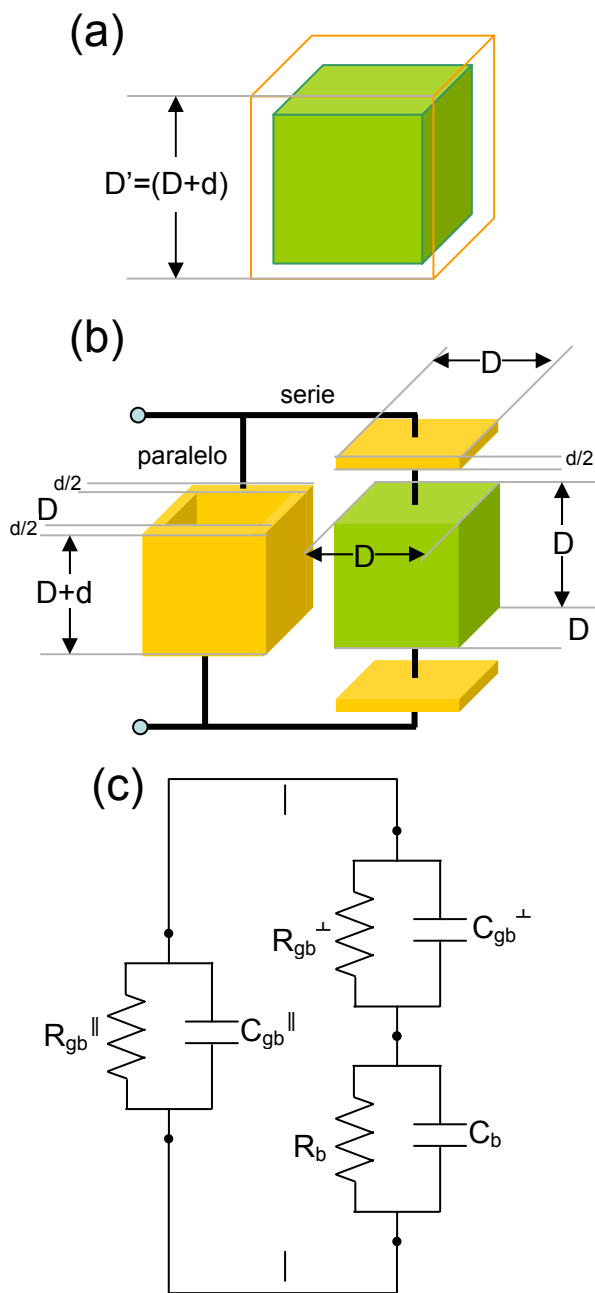


Figura 3-17 .- Tres circuitos equivalentes que presentan la misma  $Z(\omega)$  para todas las frecuencias.



La respuesta pasa por trabajar con diferentes  $Z_e(\omega)$ , recogidas con diferentes condiciones experimentales y con la aproximación que pueda relacionarse, de la forma más coherente posible, con los fenómenos físicos implicados. Para ello se hace necesario tener un modelo teórico que relacione las medidas empíricas con los circuitos equivalentes y que ofrezca un significado físico a los parámetros obtenidos.

### 3.2.9.3 Modelo teórico empleado.



Es bien sabido que, en la mayoría de electrocerámicas, la frontera de grano es una zona con importancia capital en las propiedades del material, suele tener un comportamiento diferente del interior del grano y modula el promedio macroscópico de forma no despreciable. El modelo de la *pared de ladrillos*<sup>5,6</sup>, más conocido como *brick layer model* o *BLM* se emplea rutinariamente para describir el comportamiento eléctrico de electrocerámicas policristalinas, incluyendo conductores iónicos y electrónicos. El BLM puede entenderse con la ayuda de la figura 3-18. Consideramos una matriz 3D de *ladrillos* cúbicos de idéntico tamaño representando el núcleo del material, conectados por una matriz uniforme de *cemento* que actúa como frontera de grano. Nótese como sólo la mitad de

Figura 3-18.- Representación esquemática del BLM. (a) Unidad representativa del BLM. (b) Separación entre componentes de grano y de frontera. (c) Circuito equivalente.

cada frontera pertenece a un núcleo dado. Si la conductividad de la frontera de grano ( $\sigma_{gb}$ ) es mucho menor que la del interior ( $\sigma_b$ ), como es el caso de la mayoría de electrocerámicas, y el ancho de esta capa ( $d/2$ ) es despreciable frente al del núcleo ( $D$ ), entonces para un campo eléctrico aplicado en la dirección vertical, la contribución del camino *paralelo* es negligible y el transporte vendrá dominado por la contribución en *serie*. El circuito equivalente consistirá en dos elementos conectados en serie. Cada elemento es una red RC en paralelo y simulan el comportamiento del núcleo y de la frontera de grano.

Aunque es un modelo muy conocido y aplicado, no es el único. Existen multitud de ellos que se adaptan a muestras y condiciones características<sup>7,8,9</sup>. Entre ellos destacan los modelos de *zona bloqueante*<sup>10</sup>, de *zona de constricción* y de *redes aleatorias de elementos RC*<sup>11</sup>, el modelo de *nucleación de vacantes*<sup>12</sup>, y el modelo del *espacio cargado*<sup>13,14</sup>.

La información que puede suministrar el sistema se extrae, generalmente, de los diagramas de Nyquist. Éstos son una representación de la impedancia real frente a la imaginaria como se ha comentado en el apartado 3.2.9.1. Para un sistema ideal, deberíamos observar un semicírculo perfecto para cada combinación RC. En realidad se suelen observar semicírculos achatados y solapados entre si, que se modelizan mediante los CPEs.

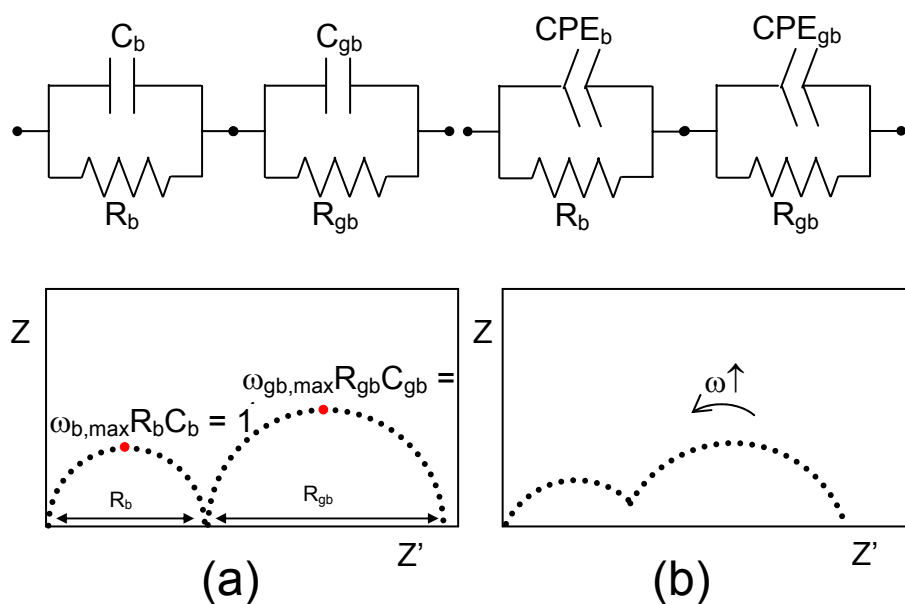


Figura 3-19.- Circuito equivalente y gráfico de  $Z^*$  para electrocerámicas (a) ideales, (b) reales.

En la figura superior se muestra un circuito ideal para  $Z^*$  que consta de dos arcos semicirculares.  $R_b$  y  $R_{gb}$  corresponden a las resistencias del núcleo y de la frontera de grano, respectivamente. Las capacidades del material y de la interfase,  $C_b$  y  $C_{gb}$ , pueden ser estimadas mediante la relación  $\omega_{\max}RC = 1$ , donde  $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$  y  $f_{\max}$  es la frecuencia aplicada en el máximo del arco. La asignación de cada arco a la región del núcleo o de la frontera de grano se basa en la magnitud de las capacidades encontradas<sup>15</sup>. Asumiendo el modelo de la pared de ladrillos, en la mayor parte de casos las capacidades asociadas a los procesos de frecuencias más bajas (fronteras de grano) caen dentro del rango de los nF y los de frecuencias mayores (núcleo) acostumbran a centrarse en unos pocos pF. Por su parte la resolución de los arcos depende de la diferencia entre sus constantes de tiempo (tiempo de relajación del proceso,  $\tau$ ) asociadas, donde  $\tau = RC$  para cada elemento en paralelo. En general, dos órdenes de magnitud de diferencia entre las constantes implicadas ofrecen arcos separados.

En el caso de sistemas reales, figura 3-19(b), 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.

#### **3.2.9.4 Medidas de espectroscopia de impedancias.**

Las medidas de espectroscopia de impedancias se llevan a cabo en una estación de test como la que se muestra en la figura 3-20.

El equipo consta de un horno vertical de resistencias *Carbolite*, con un controlador *Eurotherm 3126*. La atmósfera de trabajo se consigue mediante controladores máxicos de caudal *Bronkhorst* controlados por ordenador y las medidas de impedancias se realizan gracias a una sonda *ProboStat A* de *NorECs* y un analizador *SI1260* de *Solartron*.

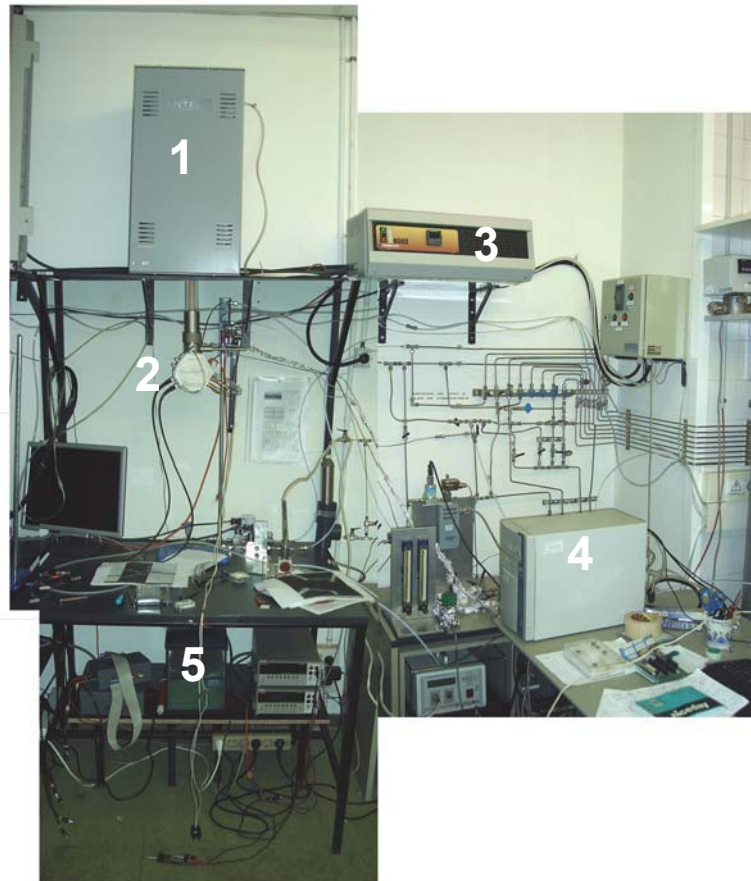


Figura 3-20.- Estación de test para medidas de impedancia. (1) Horno. (2) Sonda. (3) Control de temperatura. (4) Zona de control y mezcla de gases. (5) Electrónica de medida.

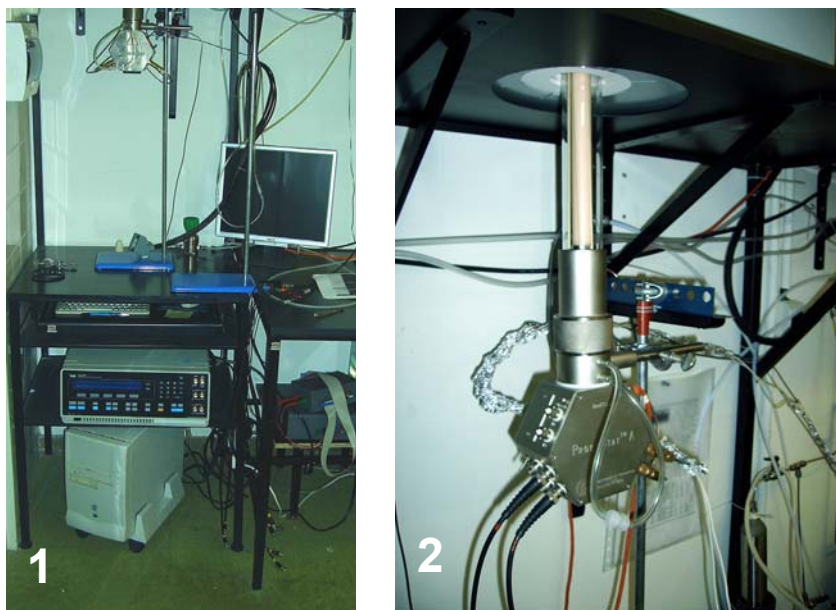


Figura 3-21.- Medidas de espectroscopia de impedancias. (1) Analizador Solartron SI 1260. (2) Sonda ProboStat A.

Una vez obtenidos los barridos de frecuencia, se exportan los datos hasta el programa ZView 2.6 de Scribner Associates Inc. donde procedemos a ajustarlos con un circuito equivalente, generalmente del tipo:

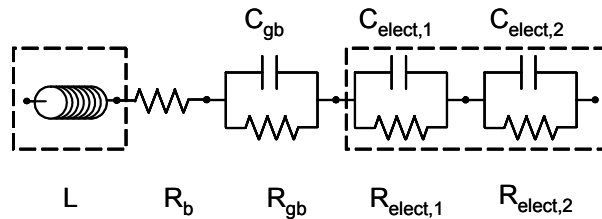


Figura 3-22 .- Circuito equivalente utilizado en el ajuste de los datos experimentales.

donde las líneas a trazos representan elementos opcionales que no siempre son necesarios para un correcto ajuste.  $L$  simula la inductancia presente en el sistema generada por el propio instrumental de medida. El comportamiento del interior del grano es simulado únicamente por una resistencia pura, puesto que como se verá más adelante, en general no tenemos resolución para separar el arco producido por esta región y debemos conformarnos con una estimación de su resistencia. Por el contrario, es frecuente encontrarnos, en las frecuencias menores, con contribuciones procedentes de los procesos electroquímicos, éstos serán descritos mediante una o dos combinaciones R-CPE, dependiendo del caso. Un espectro típico obtenido en estas condiciones es, por ejemplo, el siguiente:

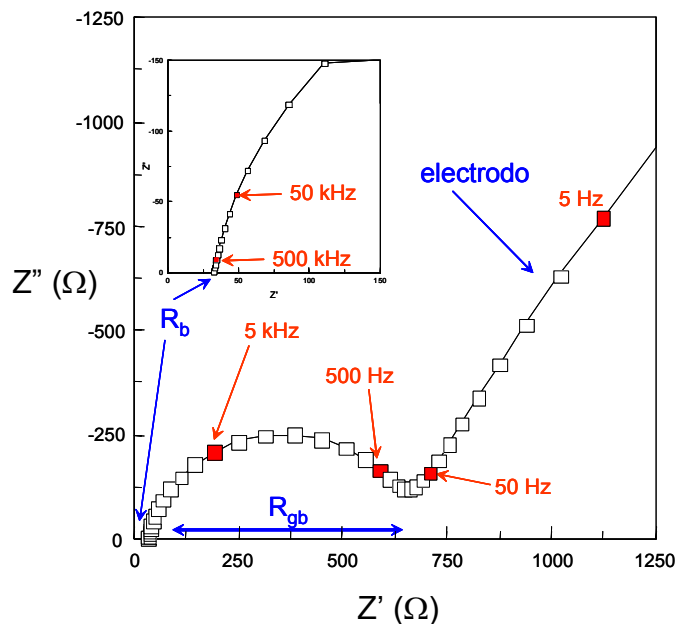


Figura 3-23 .- Espectro de impedancias para un electrolito de SDC en aire a 350 °C.

A partir de un cuidadoso ajuste de los datos experimentales al modelo teórico, se puede extraer la información del sistema. En nuestro caso el interés se centra en conocer las resistencias del núcleo y de las fronteras de grano, puesto que conociendo las dimensiones de la celda ensayada se pueden transformar en conductividades. Posteriormente con la ayuda de un gráfico de tipo Arrhenius ( $\log \sigma$  vs.  $1/T$ ) se puede conocer la energía de activación de los procesos estudiados.

En un cristal isotrópico como, por ejemplo, un cristal cúbico o una estructura policristalina donde los granos se encuentran orientados al azar, la conductividad se puede tratar como una magnitud escalar, en lugar de como un tensor. En este caso se sigue la ley de Ohm:

$$V = IR$$

$$I = \frac{1}{R}V$$

En su forma para la conducción por vacantes de oxígeno queda como

$$j_o = \sigma_o E = n_v N q v_o$$

donde  $n_v$  es la fracción de posiciones vacantes

$N$  es el número de posiciones por unidad de volumen

$q$  es la carga de los portadores

$v_o$  es la velocidad de los portadores

Aislando la conductividad tenemos:

$$\sigma_o = n_v N q \frac{v_o}{E}$$

Y por otro lado sabemos que la movilidad se define como:

$$u_o = \frac{v_o}{E}$$

con lo que la ecuación de la conductividad queda como:

$$\sigma_o = n_v N q u_o$$

Para relacionar movilidad y conductividad, necesitamos la expresión del coeficiente de difusión (D) y su relación con la movilidad de las especies cargadas ( $u_o$ ), es decir:

$$D = D_o \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right)$$

$$u_o = \frac{qD}{kT}$$

Sustituyendo obtenemos:

$$u_o = \frac{q}{kT} D_o \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right)$$

Y haciendo lo mismo con la ecuación anterior en la expresión de la conductividad:

$$\sigma_o = \frac{n_v N q^2}{kT} D_o \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right)$$

Como  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ , la ecuación anterior se puede reescribir como :

$$\sigma_o = \frac{n_v N q^2}{kT} D_o \exp\left(\frac{-\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right)$$

y si definimos

$$\frac{n_v N q^2}{k} D_o \exp\left(\frac{-\Delta S_m}{k}\right) = A$$

$$-\Delta H_m = E_a$$

La conductividad iónica de la muestra seguirá una ley del tipo:

$$\sigma_o = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

Podemos describir la expresión en su forma logarítmica:

$$\ln \sigma_0 T = \ln A - \left( \frac{Ea}{kT} \right)$$

A continuación transformamos el logaritmo neperiano en decimal,

$$\log \sigma_0 T = \log A - \left( \frac{Ea}{2,303 \cdot kT} \right)$$

Ahora podemos reordenar la fórmula como:

$$\log \sigma_0 T = A' - \frac{Ea}{2,303 \cdot 1000 \cdot k} \frac{1000}{T}$$

La representación del logaritmo de la conductividad por la temperatura frente al inverso de la temperatura corresponde a una recta con pendiente relacionada con la energía de activación del proceso estudiado. Estos gráficos, denominados de tipo Arrhenius, son el objetivo final de nuestro análisis de espectroscopia de impedancias.

Únicamente queda por resolver el asunto de la calidad de los datos de impedancias. En un ensayo de impedancia podemos, sin darnos cuenta, introducir errores significativos en las medidas debido a la aplicación de una señal demasiado grande con lo que obtenemos respuestas no lineales. Otro error bastante común es realizar las medidas en un lapso de tiempo insuficiente para estabilizar el cambio de temperatura, presión parcial o similar, inducido en la muestra con lo que ésta no ha alcanzado el estado estacionario. Para contrastar la calidad de las medidas (no confundir con la utilización de un modelo teórico inadecuado) se emplea el test de Kramers-Kronig (KK)<sup>16</sup> que es muy efectivo en el chequeo de datos corruptos, especialmente en el caso de no haber alcanzado el estado estacionario.

Las reglas de Kramers-Kronig muestran la relación entre la parte real e imaginaria de una dispersión de frecuencias. Cualquier valor real,  $Z_{re}(\omega)$ , puede ser derivado de la parte imaginaria:



$$Z_{re}(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

donde  $R_{\infty}=Z_{re}(\infty)$ . De igual manera la parte imaginaria,  $Z_{im}(\omega)$ , se obtiene de la parte real como:

$$Z_{im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

En este método, se utiliza una colección de circuitos RC conectados en serie para simular los datos experimentales:

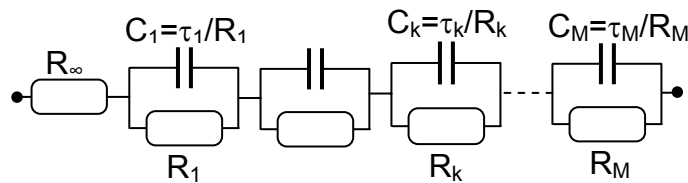


Figura 3-24 .- Distribución de elementos RC utilizados en el test K-K.

Las  $M$  constantes de tiempo son fijas y espaciadas de forma logarítmica en el rango de frecuencias con:

$$\tau_1 = \omega_1^{-1}, \quad \tau_M = \omega_N^{-1}$$

donde el subíndice 1 se refiere a la primera frecuencia del conjunto de datos y  $N$  a la última de ellas, con  $M < N$ . En este caso la impedancia simulada se representa por:

$$Z(\omega_i) = R_{\infty} + \sum_{k=1}^M R_k \left\{ \frac{1}{1 + \omega_i^2 \tau_k^2} - j \frac{\omega_i \tau_k}{1 + \omega_i^2 \tau_k^2} \right\}$$

Ajustar este modelo al conjunto original de valores requiere únicamente resolver un conjunto lineal de ecuaciones en  $R_k$ -valores. La idea básica es que cada circuito RC es K-K transformable, entonces todo el circuito también lo es. Cuando el circuito puede ser ajustado con precisión razonable, el conjunto de datos que simula también es K-K transformable.

Las posibles desviaciones del comportamiento tipo K-K se observan con mayor claridad en un gráfico de residuales, donde las diferencias relativas,  $\Delta_{re,i}$  y  $\Delta_{im,i}$ ,

entre los datos y el ajuste mediante K-K, se representan frente al logaritmo de la frecuencia.

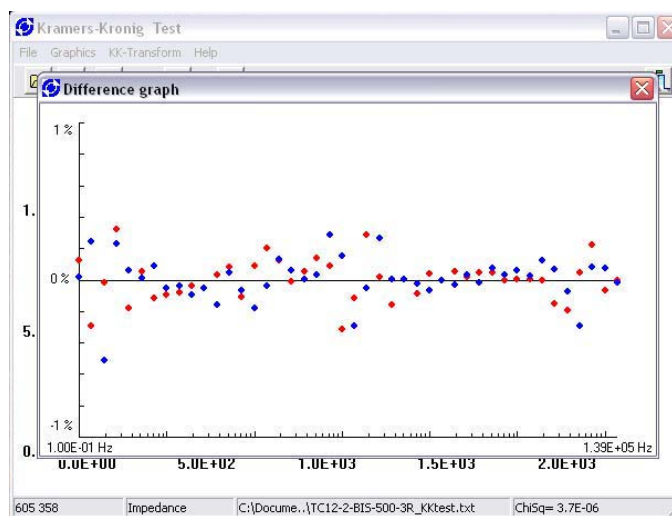


Figura 3-25 .- Posible gráfico de los residuales para un test de KK correcto.

Para que los datos experimentales puedan ser aceptados, el gráfico de residuales no debe presentar una distribución definida sino ruidosa alrededor del eje de frecuencias, con valores de diferencia preferentemente por debajo del 2%. Una tendencia definida o un error excesivo son indicativos de corrupción en la toma de datos.

### 3.3 Bibliografía.

<sup>1</sup> H. Tye. **Application of statistical 'design of experiments' methods in drug discovery.** *Drugs Discovery Today.* **9 (11).** (2004). 485 – 491.

<sup>2</sup> A. Basumallick, G.C. Das, S. Mukherjee. **Design of experiments for synthesizing *in situ* Ni-SiO<sub>2</sub> and Co-SiO<sub>2</sub> nanocomposites by non-isothermal reduction treatment.** *Nanotechnology.* **14.** (2003). 903 – 906.

<sup>3</sup> R.C. Dante, J.E. Escamilla, V. Madrigal, T. Theuss, J. de D. Calderón, O. Solorza, R. Rivera. **Fractional factorial design of experiments for PEM fuel cell performances improvement.** *International Journal of Hydrogen Energy.* **28.** (2003). 343 – 348.

<sup>4</sup> J.R. Macdonald. **Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems.** Ed. John Wiley & Sons, New York. 1987.

<sup>5</sup> J. Hwang, D.S. Mclachlan, T.O. Mason. **Brick layer model analysis of nanoscale-to-microscale cerium dioxide.** *Journal of Electroceramics.* **3 (1).** (1999). 7-16.

<sup>6</sup> G.M. Christie, F.P.F. van Berkel. **Microstructure-ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes.** *Solid State Ionics.* **83.** (1996). 17 – 27.

- <sup>7</sup> H. Inaba, H. Tagawa. **Ceria-based solid electrolytes.** *Solid State Ionics.* **83.** (1996). 1 – 16.
- <sup>8</sup> B.A. Boukamp. **Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances.** *Solid State Ionics.* **169.** (2004). 65 – 73.
- <sup>9</sup> S.N. Al-Refaie. **Modelling of the interface states by the multiple-arc method.** *Semiconductor Science and Technology.* **19.** (2004). 208 – 212.
- <sup>10</sup> J. van Herle, D. Seneviratne, A.J. McEvoy. **Lanthanide co-doping of solid electrolytes: AC conductivity behaviour.** *Journal of the European Ceramic Society.* **19.** (1999). 837-841.
- <sup>11</sup> B. Vainas, D.P. Almond, J. Luo, R. Stevens. **An evaluation of random RC networks for modelling the bulk ac electrical response of ionic conductors.** *Solid State Ionics.* **126.** (1999). 65-80.
- <sup>12</sup> G. Jung, T. Huang, C. Chang. **Effect of temperature and dopant concentration on the conductivity of samaria doped ceria electrolyte.** *Journal of Solid State Electrochemistry.* **6.** (2002). 225 - 230.
- <sup>13</sup> S. Kim, J. Maier. **Partial electronic and ionic conduction in nanocrystalline ceria: role of space charge.** *Journal of the European Ceramic Society.* **24(6).** (2002). 1285 – 1296.
- <sup>14</sup> X. Guo R. Waser. **Space charge concept for acceptor-doped zirconia and ceria and experimental evidences.** *Solid State Ionics.* **173 .** (2004). 63 – 67.
- <sup>15</sup> E.J. Abram, D.C. Sinclair, A.R. West. **A strategy for analysis and modelling of impedance spectroscopy data of electroceramics: Doped lanthanum gallate.** *Journal of Electroceramics.* **10.** (2003). 165-177.
- <sup>16</sup> B.A. Boukamp. **A linear Kronig-Kramers transformation test for immitance data validation.** *Journal of Electrochemical Society.* **142 (6).** (1995). 1885-1894.

