



Universidad de Sevilla

Facultad de Física

Departamento de Física de la Materia Condensada

Doble Grado en Física y Matemáticas

Trabajo de Fin de Grado 2022-2023

Análisis de espectroscopía de impedancia compleja en electrolitos para celdas de combustible de óxido sólido

Autora:

Ana de la Cruz Blanco

Tutoras del TFG:

Dra. D^a. Ángela Gallardo López. Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla

Dra. D^a. Rosalía Poyato Galán. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC-Universidad de Sevilla

13 de junio de 2023

Agradecimientos

Con estas líneas me gustaría agradecer a todas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido a la realización este trabajo de fin de grado.

En primer lugar, a mis tutoras, por haber depositado su confianza en mí y brindarme su apoyo incondicional desde el primer día. No solo me han enseñado acerca de la física de materiales cerámicos, sino que también me han introducido en el mundo de la investigación científica. Gracias por haberme dado la extraordinaria oportunidad de trabajar día a día al lado de dos talentosas profesionales.

A la Dra. Ángela Gallardo López, por su trato impecable y dedicación, siempre dispuesta a escucharme y concederme su tiempo, con una actitud amable y llena de bondad. Su sed de aprendizaje resulta inspiradora. No solo muestra un compromiso con el crecimiento profesional, sino también personal, que es evidente y admirable.

A la Dra. Rosalía Poyato Galán, por haber compartido conmigo sus conocimientos y su experiencia. Su paciencia, trabajo e incommensurable dedicación han sido fundamentales para sacar adelante este trabajo. Gracias por haberme tratado de la forma tan amable como lo has hecho, por alentarme y valorarme todos los días, desde el primer momento que llegué al laboratorio.

A Francisco Javier Coto Ruiz, por ser un excepcional compañero, siempre dispuesto a compartir su conocimiento de manera generosa.

A todo el grupo de investigación, Ángela Gallardo, Rosalía Poyato, Ana Morales, Felipe Gutiérrez, Rocío Moriche y Carmen Muñoz. Vuestra acogida ha sido cálida y amigable. Habeis hecho que me sienta como en casa, tratándome con cariño y respeto, integrándome como parte de vuestra familia científica, como a una más del grupo.

Al Dr. Jorge Fernández Berni, al Dr. Carlos Soria del Hoyo, y al Dr. Francisco Luis Cumbreira Hernández, por su disponibilidad y por ayudarme cuando les he necesitado.

A mis compañeros de clase, quienes han sido una fuente constante de apoyo y colaboración a lo largo de estos años de carrera. La disposición de todos ellos para ayudarme en todas y cada una de las ocasiones en las que lo he necesitado ha sido invaluable. Agradecerles también los buenos momentos que he pasado junto a ellos.

A mis amigos, tanto dentro como fuera de la facultad, que me han apoyado día a día, creyendo siempre en mí. Gracias por escucharme, ayudarme y animarme siempre que lo he necesitado. En especial, quiero agradecer:

A Jose Manuel Montilla y a Jorge Catarecha, no solo por ser unos grandes amigos, sino también por ser unas personas admirables en su totalidad. Tanto su excelencia académica como sus cualidades personales son verdaderamente loables y dignas de admiración.

A María Rodríguez y Claudia Coello de Portugal, por su apoyo y comprensión. Por su amistad y su continuo aliento. Gracias por aconsejarme y compartir conmigo vuestra experiencia.

A Ana Pastor, Ana Badía y Conchi Sillero, mi grupo de amigas desde que estábamos en el colegio. Gracias por todos estos años, por apoyarme y animarme siempre.

A María Miranda, por su capacidad para escuchar y brindarme los consejos que necesitaba. Por estar siempre cerca, en los momentos buenos y en los no tan buenos. Gracias por todas las risas compartidas y las experiencias vividas juntas.

A Lucía Dañino, por acompañarme durante tantas y tantas horas de estudio, por ofrecerme innumerables planes y buenos momentos. Su infinita bondad, complicidad y apoyo inquebrantable han sido un verdadero regalo.

Por último, a mi familia, por confiar en mí y tener siempre unas palabras de ánimo y aliento. En especial a mis padres, por su infinita bondad y generosidad, por haberme dado todas las oportunidades que he tenido y por apoyarme siempre de manera incondicional. Por ser un ejemplo de esfuerzo, trabajo, constancia, y responsabilidad, y transmitirme la importancia de esos valores sin los que hoy no estaría aquí.

Resumen

En este trabajo se han caracterizado eléctricamente dos conductores iónicos mediante espectroscopía de impedancia compleja en un rango de temperatura, de manera que en futuros proyectos puedan ser propuestos para ser empleados como electrolitos en Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, por sus siglas en inglés). Por un lado, se ha estudiado una cerámica de circonita cúbica dopada con itria al 8 % mol. (8YCSZ); y por otro lado, un composite que mantiene esta misma matriz cerámica con una segunda fase de un 1 % vol. de nananoláminas de óxido de grafeno reducido (8YCSZ 1rGO), con la finalidad de ver su efecto en la respuesta eléctrica. El composite se ha estudiado en dos configuraciones diferentes.

Los datos obtenidos mediante espectroscopía de impedancia se han analizado, y se han obtenido:

- Los valores de conductividad y energía de activación de los procesos de conducción a través de cada región eléctricamente activa a partir de los valores de los elementos de los circuitos equivalentes (resistencia y capacidad). Estos circuitos se han propuesto para modelar los espectros de impedancia representados mediante diagramas de Nyquist.
- Los tiempos característicos de los procesos de conducción a través de cada una de las regiones eléctricamente activas mediante tres formalismos:
 - A partir de los circuitos equivalentes que modelan los diagramas de Nyquist.
 - Mediante diagramas de Bode, de los que se obtienen las frecuencias características.
 - Mediante el análisis de las distribuciones de tiempos de relajación.

Para el análisis de los diagramas de Nyquist y circuitos equivalentes se ha empleado el software comercial ZView, mientras que para obtener las distribuciones de tiempos de relajación se ha utilizado el software de uso libre DRT tools.

Para finalizar, se han expuesto las conclusiones de este trabajo.

Abstract

For this work, two materials that stand out as good ionic conductors have been electrically characterised using complex impedance spectroscopy analysis. The ultimate goal is to propose them for future projects as potential electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFCs). On the one hand, a cubic zirconia ceramic doped with 8 % mol. yttria (8YCSZ) has been studied. On the other hand, a composite material with the same ceramic matrix and an additional phase of 1 % vol. reduced graphene oxide nanosheets (8YCSZ 1rGO) was studied in order to observe the effect of these nanosheets on the electrical response. The composite was studied in two different configurations.

The data obtained by impedance spectroscopy were analysed and the following results were obtained:

- The conductivity values and the activation energy of the conduction processes through each electrically active region were determined from the values of the elements in the equivalent circuits (resistance and capacitance). These circuits were proposed to model the impedance spectra represented by Nyquist plots.
- The characteristic times of the conduction processes through each electrically active region were determined using three formalisms:
 - From the equivalent circuits modelling the Nyquist plots.
 - By analysing the Bode plots to obtain the characteristic frequencies.
 - By analysing the relaxation time distributions.

The commercial software ZView was used for the analysis of the Nyquist plots and the equivalent circuits, while the open source software DRT tools was used to obtain the relaxation time distributions.

Finally, the conclusions of this work have been presented.

Índice general

Acrónimos	vii
1. Introducción	1
1.1. Problemática actual con el consumo y generación de energía	1
1.1.1. Celdas de combustible de óxido sólido, SOFC	2
1.2. Conceptos de espectroscopía de impedancia compleja	6
1.2.1. Concepto de impedancia	7
1.2.2. Concepto de fasor	8
1.3. Análisis de los datos de espectroscopía de impedancia	12
1.3.1. Circuitos equivalentes	12
1.3.2. Representaciones gráficas de los espectros de impedancia	17
1.3.3. Distribución de tiempos de relajación	21
1.4. Objetivos de este trabajo	23
2. Método experimental	25
2.1. Fabricación de las muestras	25
2.2. Preparación de las muestras para las medidas de impedancia	26
2.3. Obtención de los datos de impedancia	27
2.4. Análisis de los datos de impedancia obtenidos	29
2.4.1. Aproximación 1: Diagramas de Nyquist y circuitos equivalentes	29
2.4.2. Aproximación 2: Diagramas de Bode y frecuencias características	31
2.4.3. Aproximación 3: Distribución de tiempos de relajación	32
3. Resultados	35
3.1. Energías de activación	35
3.2. Tiempos de relajación	44

4. Conclusiones y trabajos futuros	53
A. Elementos ideales de circuito en AC	55
B. Elementos ideales de circuito en DC	59

Acrónimos

8YCSZ Siglas de 8 mol %. Yttria Cubic Stabilized Zirconia, en español Circona Cúbica Estabilizada con un 8 % mol. de Itria. 21, 23, 26, 27, 29, 32, 35–37, 39, 43, 45–50

8YCSZ 1rGO Siglas de 8 mol %. Yttria Cubic Stabilized Zirconia with 1 vol. % Reduced Graphene Oxide, en español Circona Cúbica Estabilizada con un 8 % mol. de Itria con nano láminas de Óxido de Grafeno Reducido al 1 % vol.. 23, 26, 27, 33, 34, 38–43, 47–50

AC Siglas de Alternating Current, en español Corriente Alterna. 7, 8, 10, 55, 56

CPE Siglas de Constant Phase Element, en español Elemento de Fase Constante. 12, 14–16

CS Siglas de Cross Section, en español Sección Transversal. 26, 27, 33, 34, 38–41, 44, 47–50, 52

DC Siglas de Direct Current, en español Corriente Continua. 8, 11, 13, 59, 61

DRT Siglas de Distribution of Relaxation Times, en español Distribución de Tiempos de Relajación. 22, 32, 34, 47, 50, 51

KCL Siglas de Kirchhoff's Current Law, en español Ley de Corrientes de Kirchhoff. 13, 16, 59, 60

KVL Siglas de Kirchhoff's Voltage Law, en español Ley de Tensiones de Kirchhoff. 59, 60, 62

SOFC Siglas de Solid Oxid Fuel Cell, en español Celda de Combustible de Óxido Sólido. 2, 3, 6

TV Siglas de Top View, en español Vista Superior. 26, 27, 42, 43, 47–50

⁰Pese a que el documento está en español, se van a usar las siglas de las expresiones en inglés, que son las que se utilizan en la bibliografía y son reconocidas ampliamente por la comunidad científica.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Problemática actual con el consumo y generación de energía

Actualmente, los combustibles fósiles son la principal fuente de generación de energía eléctrica. El empleo de combustibles basados en carbono supone un riesgo para el medio ambiente, puesto que estos generan una gran cantidad de emisiones de CO_2 . Además, se trata de una fuente no renovable, por lo que su agotamiento resulta inevitable. Esto, sumado a las continuas demandas de energía eléctrica y de combustible en el mundo, cada vez mayores, plantea un serio problema a la sociedad actual [1]. La Administración de Información Energética de los Estados Unidos de América (USEIA) ha alertado de que el nivel de consumo mundial de energía crecerá hasta un 50 % para el próximo 2050. Es por ello que urge la necesidad de estudiar y desarrollar nuevos métodos que permitan cubrir estas necesidades de manera sostenible, reduciendo así el impacto medioambiental que el sistema actual provoca [2].

De entre todas las tecnologías que hay actualmente en desarrollo para la generación energética, las celdas de combustible parecen ser una propuesta especialmente prometedora. Transforman la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica con una eficiencia mayor que la de los generadores convencionales, como las centrales térmicas o las hidroeléctricas, y con bajas emisiones de gases contaminantes como el CO_2 .

Las celdas de combustible están constituidas principalmente por dos electrodos, un cátodo y un ánodo, separados por un electrolito a través del cual se difunden iones, por

lo que es necesario que los electrolitos de una celda de combustible presenten una buena conductividad iónica. En la figura 1.1 se presenta un esquema simplificado de una celda de combustible.

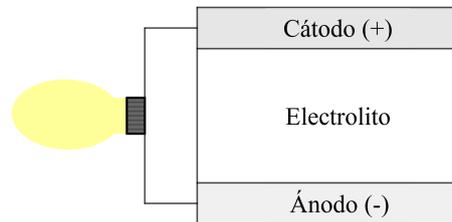


Figura 1.1: Esquema de una celda de combustible.

Clasificación de las celdas de combustible

En función del electrolito empleado en la celda y el ion que este transporte, las celdas se clasifican en:

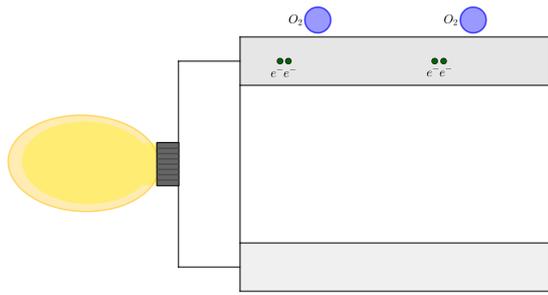
- **PEMFC** (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; Celdas de Combustible de Membrana de Electrolito Polimérico): En estas celdas, el ion transportado es el H^+ , y su temperatura de operación está entre los $50\text{ }^{\circ}C$ y los $100\text{ }^{\circ}C$.
- **AFC** (Alkaline Fuel Cell; Celdas de Combustible Alcalinas): El ion transportado por el electrolito, una disolución acuosa de KOH , es el OH^- . Operan en torno a unos $100\text{ }^{\circ}C$.
- **PAFC** (Phosphoric Acid Fuel Cell; Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico): Transportan iones H^+ y operan a una temperatura de entre $150\text{ }^{\circ}C$ y $200\text{ }^{\circ}C$.
- **MCFC** (Molten Carbonate Fuel Cell; Celdas de Combustible de Carbonato Fundido): Los iones transportados son CO_3^{2-} y operan en torno a $700\text{ }^{\circ}C$.
- **SOFC** (Solid Oxid Fuel Cell; Celdas de Combustible de Óxido Sólido): El electrolito es de un material cerámico basado en óxido, que puede transportar iones O^{2-} o H^+ , y operan entre $800\text{ }^{\circ}C$ y $1000\text{ }^{\circ}C$.

1.1.1. Celdas de combustible de óxido sólido, SOFC

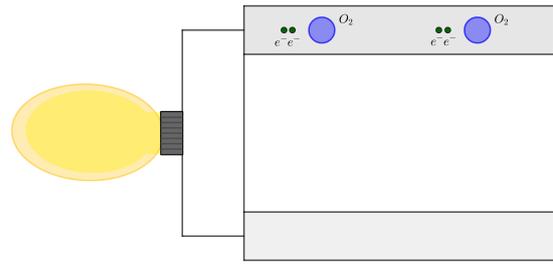
Las SOFC son dispositivos electroquímicos capaces de generar energía eléctrica de forma directa a partir de la energía química de un combustible. Esto lo hacen a través de

reacciones RedOx (Reducción-Oxidación) que tienen lugar en sus electrodos, que han de ser porosos para permitir el paso de los gases a través de ellos. En el ánodo se produce la oxidación, que consiste en la combinación de iones de oxígeno que llegan a través del electrolito, procedentes del cátodo, con el combustible (por ejemplo, H_2), produciendo agua (H_2O), acompañada de una liberación de electrones. En el cátodo tiene lugar la reducción, donde el oxígeno (O_2) procedente del aire, el comburente, gana los electrones procedentes del ánodo, que llegan mediante un circuito externo, dando lugar a iones de oxígeno que atraviesan el electrolito hasta llegar al ánodo, repitiéndose así el ciclo [3] [4, §18]. Para iniciar este ciclo, previamente hay que calentar la celda eléctricamente conectándola a una fuente de alimentación externa [5]. El electrolito separa el ánodo del cátodo, evitando así que se mezclen el combustible y el comburente. La oxidación y la reducción tienen que tener lugar en sitios distintos de la celda para que exista un flujo neto de electrones a través del circuito externo. En la figura 1.2 se resume gráficamente un ciclo completo que realiza una SOFC.

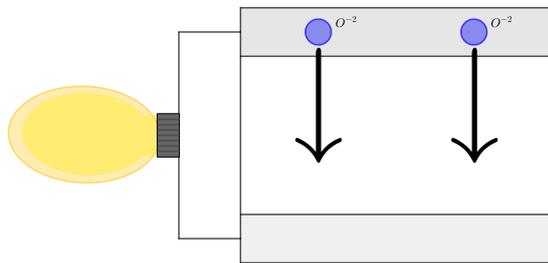
Las SOFC presentan una eficiencia muy alta, de un 60 %, frente al 30 % habitual de una planta de generación de energía a partir de carbón. Es decir, resultan ser un 100 % más eficientes, por lo que se puede generar la misma cantidad de energía usando tan solo la mitad del combustible. Esta tecnología ofrece una oportunidad para reducir la dependencia de combustibles fósiles y el nivel de emisiones contaminantes de CO_2 [3, 6]. Además, su mecanismo silencioso de funcionamiento las hace viables para el uso doméstico. También se pueden emplear para aplicaciones industriales, estaciones de generación de electricidad e incluso en vehículos de motor [7]. A diferencia de las pilas eléctricas y baterías, las SOFC no se agotan ni necesitan ser recargadas. Funcionarán siempre que se suministre combustible y comburente a través de los electrodos [8].



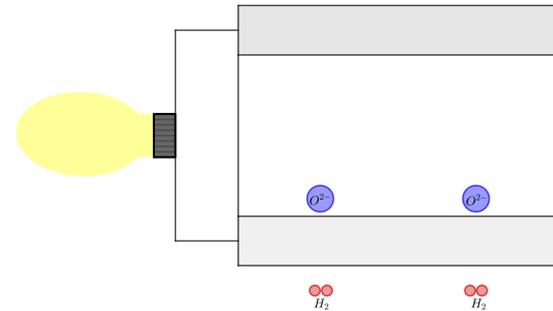
(a) Llegada de los electrones (e^-) al cátodo a través del circuito externo. Moléculas de oxígeno (O_2) del aire.



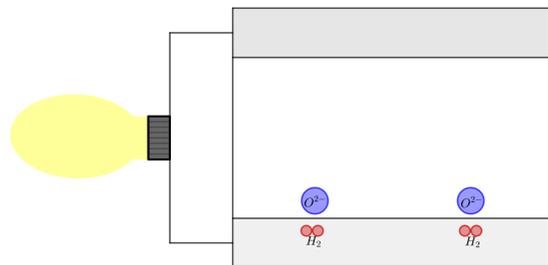
(b) Entrada de las moléculas de oxígeno (O_2) del aire en el cátodo, donde se encuentran los electrones (e^-).



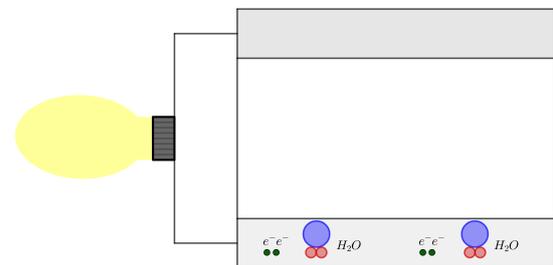
(c) Unión de moléculas de oxígeno (O_2) del aire con electrones, dando lugar a iones óxido (O^{2-}): reducción.



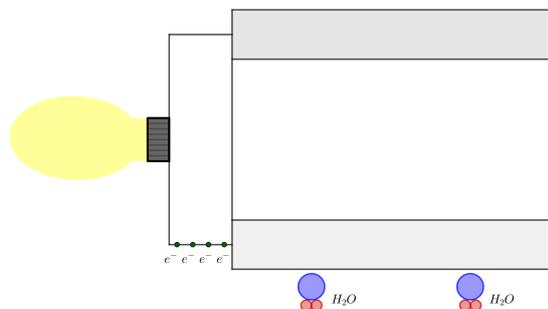
(d) Moléculas de combustible (H_2) entrando a través del ánodo. Iones óxido (O^{2-}) en el electrolito llegando al ánodo.



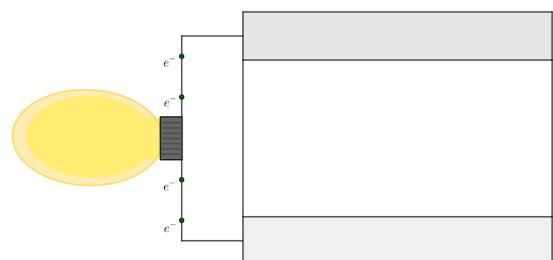
(e) Iones óxido (O^{2-}) en el electrolito llegando al ánodo, y moléculas de combustible (H_2) dentro del ánodo.



(f) Unión de molécula de H_2 con ion óxido (O^{2-}), dando lugar a molécula de agua (H_2O) y 2 electrones (e^-): oxidación.



(g) Salida del agua (H_2O) de la SOFC y movimiento de los electrones (e^-) a través de un circuito externo.



(h) Generación de energía eléctrica: encendido de una bombilla en un circuito externo mediante el paso de electrones (e^-) a través de él.

Figura 1.2: Funcionamiento de una pila SOFC.

Electrolitos sólidos de circonia estabilizada con itria

La circonia cúbica estabilizada con itria al 8 % mol. ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (8 % mol. Y_2O_3)) es un material cerámico avanzado, conocido por ser un buen conductor de iones de oxígeno a partir de unos 150 °C. Presenta además otras características beneficiosas para su implementación como electrolito de las celdas, entre las que se encuentran su estabilidad química y su resistencia térmica a lo largo de un amplio rango de temperatura y presión parcial de oxígeno [9, 10, 11].

El óxido de circonio puede presentar tres fases polimórficas, mostradas en la figura 1.3 con sus correspondientes estructuras cristalógraficas:

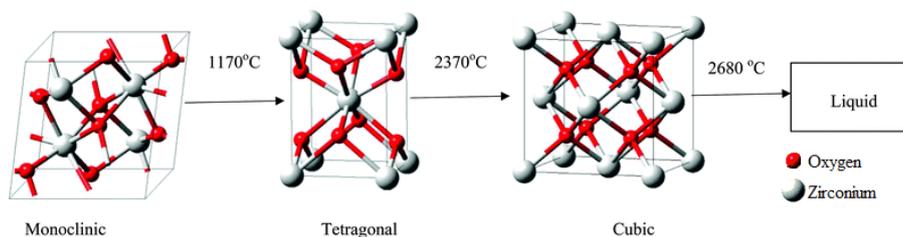


Figura 1.3: Fases polimórficas del ZrO_2 en función de la temperatura (imagen modificada, extraída de Gautam, C. et al. [12]).

- La fase estable a temperatura ambiente (hasta los 1170 °C) es la fase monoclinica. Se puede apreciar que cada ion circonio tiene número de coordinación 7 (es decir, que está rodeado por 7 átomos de oxígeno).
- A partir de los 1170 °C, y hasta los 2370 °C, la fase estable pasa a ser la fase tetragonal, en la que el número de coordinación del ion circonio pasa a ser 8.
- Finalmente, desde los 2370 °C hasta su punto de fusión a 2680 °C, la fase estable es la cúbica. En ella, los iones circonio se disponen en una red cúbica centrada en las caras. Los iones de oxígeno, por su parte, conforman en su interior una subred cúbica simple. Describe una estructura tipo fluorita, siendo 8 el número de coordinación de los cationes circonio, y siendo 4 el número de coordinación de los iones de oxígeno [13, 14].

Un problema que presenta el ZrO_2 es su fragilidad durante su preparación por los cambios de volumen que se producen al pasar de la fase tetragonal a la fase monoclinica durante el enfriamiento tras la sinterización a alta temperatura. Para estabilizar las fases de alta temperatura a temperatura ambiente, es necesario dopar el ZrO_2 con pequeñas

cantidades de óxidos de cationes aliovalentes. Al dopar la circona con iones de menor valencia, cambia la configuración de vacantes y se produce un cambio de fase. A través de las vacantes de oxígeno que se inducen en la estructura cristalina de la nueva disolución sólida (que aseguran la neutralidad eléctrica) van a circular los aniones de oxígeno, provocando un aumento de la conductividad iónica en relación al ZrO_2 puro [12, 14, 15, 16, 17]. Los óxidos utilizados para el dopado han de cumplir dos condiciones: tener la capacidad de formar una solución sólida, y poseer un radio iónico adecuado al número de coordinación de esta fase, que como se dijo antes, es 8. Algunos de estos son el CaO (óxido de calcio), el MgO (óxido de magnesio) o el Y_2O_3 (óxido de itrio). La estabilización puede ser total (fase cúbica) o parcial (mezcla de fases cúbica y/o tetragonal y monoclinica), según la cantidad de dopante empleada [15]. La circona cúbica dopada con itria es un material muy utilizado como electrolito de celdas SOFC, incluso en las celdas que están ya en el mercado. Su máximo de conductividad iónica se alcanza al doparla al 8 % mol.

Durante la última década ha habido un creciente interés en el estudio de cerámicas con nanoestructuras de grafeno. El grafeno es un material bidimensional compuesto por átomos de carbono dispuestos en una estructura de red hexagonal, caracterizado por tener una conductividad eléctrica excepcionalmente alta. La introducción de estas nanoestructuras en las cerámicas tiene como objetivo mejorar la conductividad electrónica del material cerámico, además de introducir mejoras mecánicas en su estructura, reforzándola y evitando la fractura o agrietamiento durante el funcionamiento a altas temperaturas. Se emplean diferentes nanoestructuras de grafeno en estos estudios, entre las cuales se encuentran las nanoplaquetas de grafeno (GNP, Graphene Nanoplatelets), el grafeno de pocas capas (FLG, Few-Layer Graphene), o el óxido de grafeno reducido (rGO, Reduced Graphene Oxide) [18]. Esta conductividad electrónica minoritaria en el electrolito puede extender los puntos activos para que las reacciones electroquímicas tengan lugar, lo que puede conducir a una mejora en el rendimiento de la celda completa [19].

1.2. Conceptos de espectroscopía de impedancia compleja

La espectroscopía de impedancia compleja es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de conductores iónicos, que se emplean en las celdas SOFC. En general,

permite obtener información detallada sobre las propiedades eléctricas y electroquímicas de materiales y dispositivos electrónicos. A continuación, se procede a establecer y definir algunas nociones básicas, con el fin de proporcionar una base sólida para la comprensión adecuada del contenido presentado.

1.2.1. Concepto de impedancia

La impedancia, que se representa por la letra Z , se define como la oposición que presenta un sistema al paso de la corriente alterna (AC) [20, §2.4]¹. Para caracterizar el comportamiento del material a estudiar mediante espectroscopía de impedancia, se le aplica una señal de voltaje sinusoidal, y después se mide la respuesta en términos de una señal sinusoidal de intensidad (ver figura 1.4). El comportamiento del sistema se puede modelar utilizando resistencias, condensadores e inductores, o combinaciones de ellos. A este modelo se le conoce como “circuito equivalente”.

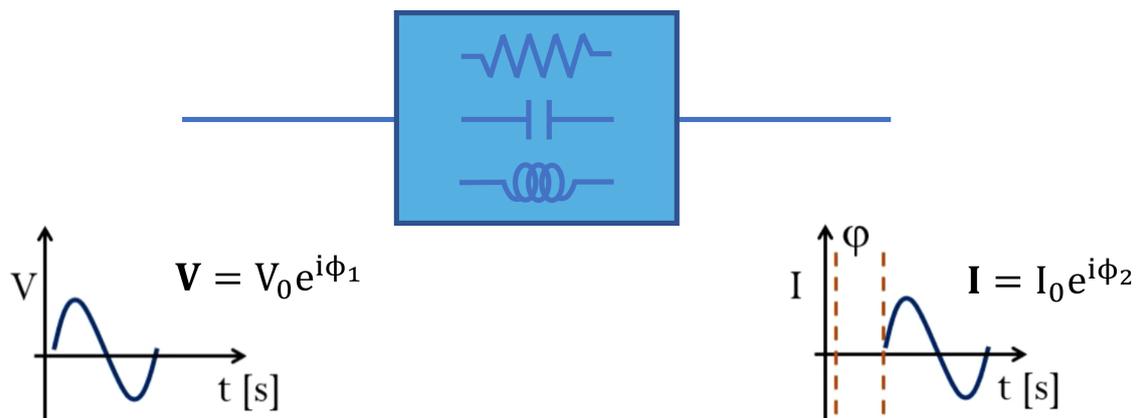


Figura 1.4: Esquema de la técnica de espectroscopía de impedancia aplicada a un sistema o material de estudio, modelado por resistencias, condensadores e inductores, junto con las representaciones gráficas de las señales sinusoidales de entrada y salida de voltaje e intensidad, respectivamente.

El voltaje aplicado está definido por una función sinusoidal dependiente del tiempo, para lo que se puede utilizar o bien la función coseno, o bien la función seno. Para este desarrollo, se opta por la función coseno. Así, la expresión del voltaje es:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t + \phi_1) = V_0 \cos(2\pi f t + \phi_1), \quad (1.1)$$

¹Para esta notación de las referencias bibliográficas, el primer número indicará la referencia de la bibliografía, mientras que el número que acompañe al símbolo § será el capítulo de esta referencia.

donde V_0 es la amplitud (a una frecuencia dada, f) en voltios (V), ω es la frecuencia angular en radianes partido por segundo (rad/s), que se relaciona con la frecuencia f en hercios (Hz) mediante la igualdad $\omega = 2\pi f$, t hace referencia a la dependencia con el tiempo en segundos (s), y ϕ_1 es el desfase inicial en radianes (rad) [21, §9.1]. La respuesta de la corriente a una entrada de voltaje sinusoidal será también sinusoidal, con la misma frecuencia, pero desplazada en fase:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi_2) = I_0 \cos(2\pi f t + \phi_2), \quad (1.2)$$

donde I_0 es la amplitud (a una frecuencia dada f) en amperios (A), y ϕ_2 es de nuevo un desfase inicial en radianes (rad). La corriente continua (DC) puede ser considerada como un caso particular de AC, donde $f = 0$, de manera que $V(t) = V$ e $I(t) = I$, es decir, son independientes del tiempo y, por tanto, constantes.

La relación entre el voltaje y la corriente en un circuito se puede describir mediante la Ley de Ohm, formulada por el alemán Georg Ohm en 1827, que relaciona las tres magnitudes básicas de la corriente eléctrica: intensidad de corriente, voltaje o diferencia de potencial, y resistencia eléctrica. Establece que la corriente que circula entre dos puntos de un conductor es directamente proporcional a la caída de tensión que hay entre ellos, e inversamente proporcional a la resistencia. La ecuación matemática que describe esta relación es:

$$V = IR, \quad (1.3)$$

donde V es el voltaje en voltios (V), R es la resistencia en ohmios (Ω), e I es la corriente en amperios (A).

1.2.2. Concepto de fasor

Dado que ambas señales, voltaje e intensidad, son sinusoidales, se puede utilizar la representación fasorial para simplificar los cálculos y la visualización de estas. Un fasor se define como un número complejo que contiene información sobre su magnitud y fase, eliminando la dependencia temporal. Para entender cómo se obtienen, se presenta primero la identidad de Euler:

$$e^{\pm j\theta} = \cos \theta \pm j \operatorname{sen} \theta, \quad (1.4)$$

donde j es la unidad imaginaria. Esta ecuación permite representar las funciones seno y coseno mediante exponenciales [22]. Se puede considerar la función coseno como la parte real de la exponencial anterior:

$$\cos \theta = \Re \left(e^{j\theta} \right), \quad (1.5)$$

donde \Re significa “parte real”. Escribiendo la expresión (1.1) haciendo uso de la expresión (1.5), se obtiene:

$$\begin{aligned} V(t) &= V_0 \cos(\omega t + \phi_1) \\ &= V_0 \Re \left(e^{j(\omega t + \phi_1)} \right) \\ &= V_0 \Re \left(e^{j\omega t} e^{j\phi_1} \right) \\ &= \Re \left(V_0 e^{j\phi_1} e^{j\omega t} \right). \end{aligned} \quad (1.6)$$

La cantidad $V_0 e^{j\phi_1}$ es un número complejo que posee información de la amplitud y el ángulo de fase de la función sinusoidal dada. Por lo que este número complejo será, por definición, su representación fasorial:

$$\mathbf{V} = V_0 e^{j\phi_1}, \quad (1.7)$$

donde las letras en **negrita**² denotan esta representación. La ecuación (1.7) se conoce como la forma polar de un fasor.

Al igual que se ha hecho para el voltaje en la expresión (1.6), se puede reescribir la expresión de la corriente (1.2):

²A partir de ahora, se representarán los fasores mediante **negrita**.

$$\begin{aligned}
I(t) &= I_0 \cos(\omega t + \phi_2) \\
&= I_0 \Re(e^{j\omega t + \phi_2}) \\
&= I_0 \Re(e^{j\omega t} e^{j\phi_2}) \\
&= \Re(I_0 e^{j\phi_2} e^{j\omega t}).
\end{aligned} \tag{1.8}$$

La cantidad $I_0 e^{j\phi_2}$ es la representación fasorial de la función de intensidad de corriente:

$$\mathbf{I} = I_0 e^{j\phi_2}. \tag{1.9}$$

A partir de la Ley de Ohm, (1.3), se puede entonces deducir una expresión de la impedancia compleja para un circuito en AC en función de los fasores:

$$Z = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{I}}. \tag{1.10}$$

Es decir, que la impedancia es, por definición, el cociente entre el fasor de tensión y el fasor de intensidad de corriente. Es muy habitual la tendencia a pensar que la relación $Z = \frac{V(t)}{I(t)}$ es cierta, y sin embargo es incorrecta. Se puede entonces calcular el valor de la impedancia compleja tal y como se ha definido en la ecuación (1.10):

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{I}} = \frac{V_0 e^{j\phi_1}}{I_0 e^{j\phi_2}} \\
&= Z_0 e^{j(\phi_1 - \phi_2)} \\
&= Z_0 (\cos(\phi_1 - \phi_2) + j \operatorname{sen}(\phi_1 - \phi_2)) \\
&= Z_0 (\cos \phi + j \operatorname{sen} \phi),
\end{aligned} \tag{1.11}$$

donde se ha tomado $\phi = \phi_1 - \phi_2$. Por tanto, la expresión (1.11) de la impedancia compleja posee una componente real y una componente imaginaria:

$$Z = Z_{Re} + j Z_{Im}, \tag{1.12}$$

con

$$Z_{Re} = Z_0 \cos \phi = Z', \quad Z_{Im} = Z_0 \sin \phi = Z''. \tag{1.13}$$

A la relación de la expresión (1.12) se la conoce como representación de Fresnel [23, §1.1]. A la parte real de la impedancia se la llama parte resistiva o resistencia del elemento de circuito, mientras que a la parte imaginaria se la llama parte de reactancia del elemento de circuito. Ambas se miden en ohmios (Ω). Cuando se trabaja en DC, la expresión de la impedancia solo posee el primer sumando, es decir, tiene fase nula [20, §2.4].

El ángulo de fase ϕ , a una determinada frecuencia angular ω , viene dado por el cociente entre las componentes real e imaginaria de la impedancia compleja [23, §1.1]:

$$\tan \phi = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{o} \quad \phi = \arctan \left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \right) = \arctan \left(\frac{Z''}{Z'} \right), \quad (1.14)$$

donde se ha empleado la notación asignada en (1.13).

En la figura 1.5 se representan gráficamente el módulo de Z , $|Z|$, y el ángulo de fase, ϕ , sobre el plano complejo.

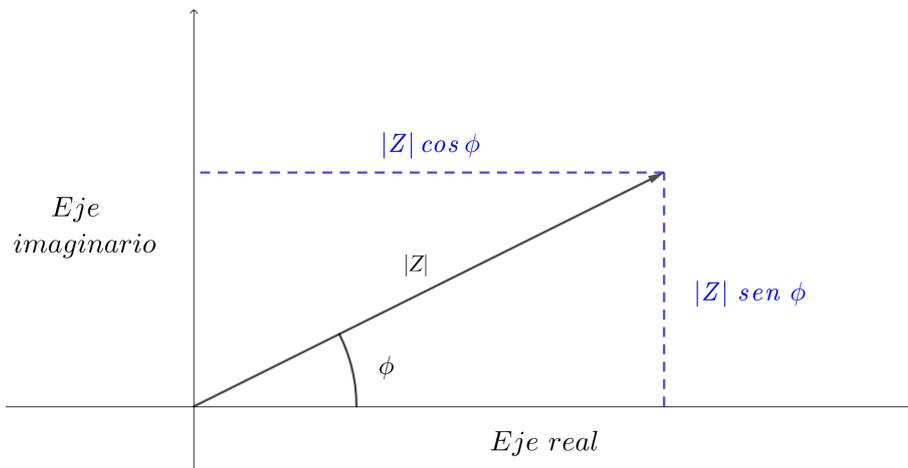


Figura 1.5: Plano complejo de un número complejo Z , expresado en coordenadas polares (negro) y en coordenadas cartesianas (azul).

En el apéndice A quedan deducidas y recogidas las expresiones de la impedancia de una resistencia y un condensador, pudiéndose comprobar que las resistencias solo poseen componente real, de valor la magnitud de la propia resistencia, mientras que los condensadores solo poseen componente imaginaria, inversamente proporcional a la frecuencia de la señal aplicada.

En la tabla 1.1 se presentan los valores de las impedancias y reactancias de una resistencia y un condensador.

Elemento de circuito	Impedancia	Reactancia
Resistencia	R	-
Condensador	$-j/(\omega C)$	$-1/(\omega C)$

Tabla 1.1: Impedancias y reactancias de una resistencia y un condensador.

1.3. Análisis de los datos de espectroscopía de impedancia

Un espectro de impedancia se define como la representación gráfica de la impedancia, Z , en función de la frecuencia, f . Este proporciona información sobre cómo responde un sistema a diferentes frecuencias. Existen varias representaciones gráficas para un espectro de impedancia: los diagramas de Nyquist, donde se representa la componente imaginaria, Z'' , frente a la componente real, Z' ; o los diagramas de Bode, en los que se representa Z' o Z'' frente a la frecuencia, entre otros.

Los espectros de impedancia pueden ser utilizados en la caracterización eléctrica de materiales y dispositivos. Al analizar un espectro de impedancia, es posible extraer parámetros relevantes, como la resistencia, la reactancia, la capacitancia y la frecuencia o el tiempo de relajación.

La espectroscopía de impedancia refleja el comportamiento global del material y, en ocasiones, resulta complicado separar los diferentes procesos de conducción que tienen lugar. Los materiales cerámicos que se van a emplear para este estudio son sistemas policristalinos. Consisten en pequeños cristales o granos, orientados en distintas direcciones, separados por bordes o fronteras de grano. A través de cada una de estas regiones pueden tener lugar diferentes procesos de conducción eléctrica.

El análisis de espectros de impedancia se lleva a cabo habitualmente mediante el formalismo de circuitos equivalentes, que se explica a continuación.

1.3.1. Circuitos equivalentes

El formalismo de circuitos equivalentes permite modelar la respuesta de cada una de las regiones de los sistemas electroquímicos estudiados, en este caso grano y frontera o borde de grano, utilizando tanto elementos ideales, como resistencias, inductores y condensadores, como elementos de circuito distribuidos para describir adecuadamente la respuesta real de impedancia. Un ejemplo de estos últimos son los elementos de fase constante, CPE [23,

§3.1], que se describen en profundidad a continuación, y cuya representación esquemática se presenta en la figura 1.6.



Figura 1.6: Representación del elemento de fase constante en un circuito.

En el apéndice B se presenta una descripción detallada de los elementos ideales de circuito, resistencia y condensador, en DC.

En resumen, cada proceso de conducción se trata de modelar a través de un circuito equivalente. A continuación, se presentan los circuitos equivalentes que se emplean de manera habitual para el análisis de los datos de espectroscopía de impedancia en estos materiales cerámicos.

Circuito RC paralelo

Según la bibliografía [23, 24], los circuitos equivalentes RC paralelo ($R|C$) se proponen como modelos teóricos ideales. Esta configuración tan sencilla permite modelar el comportamiento de los materiales cerámicos en estudio dado que, por un lado presentan resistencia al paso de la corriente y, por otro, se comportan como un condensador, capaces de almacenar energía. En la figura 1.7 se presenta el esquema de un circuito RC paralelo.

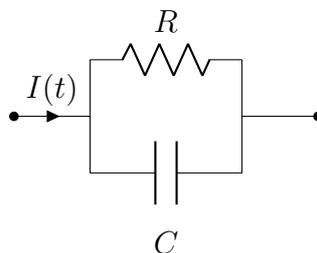


Figura 1.7: Circuito equivalente RC paralelo.

El potencial entre los extremos de ambos elementos de circuito es el mismo, y la intensidad de corriente se puede calcular a partir de la suma de corrientes de cada rama usando KCL:

$$\begin{aligned}
\mathbf{I} &= \frac{\mathbf{V}}{Z_{R|C}} = \frac{\mathbf{V}}{R} - \frac{\omega C \mathbf{V}}{j} = \mathbf{V} \left[\frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right] \\
&= \mathbf{V} \left[\frac{j - \omega RC}{jR} \right] \\
&= \mathbf{V} \left[\frac{j - \omega RC}{jR} \frac{j + \omega RC}{j + \omega RC} \right] \\
&= \mathbf{V} \left[\frac{-1 + j\omega RC - j\omega RC - (\omega RC)^2}{-R + j\omega R^2 C} \right] \\
&= \mathbf{V} \frac{1 + (\omega RC)^2}{R - j\omega R^2 C}.
\end{aligned} \tag{1.15}$$

La impedancia resultante es [23, §2]:

$$Z_{R|C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}. \tag{1.16}$$

Las componentes real e imaginaria de la impedancia de un circuito RC paralelo son, por tanto:

$$Z_{Re} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad y \quad Z_{Im} = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}, \tag{1.17}$$

y el ángulo de fase, ϕ , usando (1.14):

$$\phi = -\arctan(\omega RC). \tag{1.18}$$

Circuito RCPE paralelo

En los sistemas reales se puede observar una desviación del comportamiento ideal, y por tanto su comportamiento no siempre puede ser modelado únicamente mediante el uso de resistencias, condensadores e inductores. Es entonces cuando entran en juego los elementos de fase constante, CPE. A diferencia de los condensadores (e inductores), los CPE tienen una respuesta en frecuencia variable y no lineal.

La expresión de la impedancia de un CPE viene dada por:

$$\begin{aligned}
Z_{CPE} &= \frac{1}{Q(j\omega)^n} = \frac{1}{Q\omega^n} \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - j \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]; \\
Y_{CPE} &= (Z_{CPE})^{-1} = Q(j\omega)^n = Q\omega^n \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right],
\end{aligned} \tag{1.19}$$

donde Q es una constante de proporcionalidad cuyo comportamiento y significado físico se especifican en la tabla 1.2, según el valor del parámetro n , que está comprendido entre los valores 0 y 1 para este estudio. Los CPE reciben este nombre dado que los parámetros n y Q que los caracterizan son independientes de la frecuencia de la corriente de entrada [23, §3.2]. Por otro lado, en la expresión anterior, Y_{CPE} hace referencia a la admitancia, que es la inversa de la impedancia. Para deducir las igualdades de ambas expresiones, se ha utilizado la fórmula de Euler:

$$\begin{aligned}
 e^{j\pi} + 1 &= 0; \\
 e^{j\pi} &= -1; \\
 \sqrt{e^{j\pi}} &= j; \\
 (\sqrt{e^{j\pi}})^n &= e^{\frac{jn\pi}{2}} = j^n = \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right).
 \end{aligned}
 \tag{1.20}$$

n	Comportamiento del CPE	Significado de Q
1	Condensador	C (F = s Ω^{-1})
0	Resistencia	R ⁻¹ (S = Ω^{-1})
-1	Inductor	L ⁻¹ (H ⁻¹ = Ω^{-1} s ⁻¹)

Tabla 1.2: Comportamiento del CPE y significado físico de la constante de proporcionalidad Q junto con sus correspondientes unidades, en función del parámetro n (ver expresión 1.19).

Tal y como se indica en la tabla 1.2, para un comportamiento capacitivo ideal, el parámetro n vale 1, mientras que n igual a 0 representa el comportamiento de una resistencia pura.

Una vez presentado el CPE, se puede entonces plantear el circuito equivalente RCPE paralelo para modelar el comportamiento de sistemas electroquímicos reales, no ideales. En la figura 1.8 se presenta el esquema de un circuito RCPE paralelo (R|CPE).

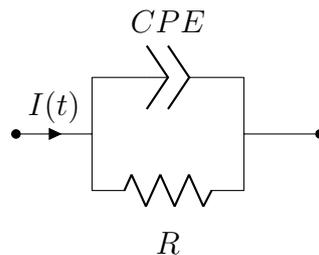


Figura 1.8: Circuito equivalente RCPE paralelo.

El potencial entre los extremos de ambos elementos de circuito es el mismo, y la intensidad de corriente se puede calcular a partir de la suma de corrientes de cada rama usando KCL:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{I} &= \frac{\mathbf{V}}{Z} = \frac{\mathbf{V}}{R} + \frac{\mathbf{V}}{Z_{CPE}} = \mathbf{V} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{Z_{CPE}} \right] \\
 &= \mathbf{V} \left[\frac{1}{R} + (Z_{CPE})^{-1} \right] \\
 &= \mathbf{V} \left[\frac{1}{R} + Q(j\omega)^n \right].
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Por lo que Z es, usando (1.19) [20, §4.2]:

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{\frac{1}{R} + Q(j\omega)^n} = \frac{1}{\frac{1}{R} + Q\omega^n \left(\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)} \\
 &= \frac{R}{R + QR\omega^n \left(\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)} \\
 &= \frac{R \left(1 + QR\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - jQR\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)}{\left(1 + QR\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)^2 + \left(QR\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)^2} \\
 &= \frac{R + QR^2\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - jQR^2\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2QR\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + Q^2R^2\omega^{2n}},
 \end{aligned} \tag{1.22}$$

resultando así la expresión:

$$Z = \frac{R + QR^2\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2QR\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + Q^2R^2\omega^{2n}} - j \frac{QR^2\omega^n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2QR\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + Q^2R^2\omega^{2n}}. \tag{1.23}$$

Se puede comprobar que para $n = 1$ se obtiene la expresión (1.16), puesto que en ese caso, el CPE actúa como un condensador puro.

Una vez presentados los circuitos equivalentes que se emplean habitualmente para analizar los espectros de impedancia, se procede a describir las representaciones gráficas más comunes de dichos espectros.

1.3.2. Representaciones gráficas de los espectros de impedancia

Diagramas de Nyquist

En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria frente a la parte real de cada uno de los n puntos que conforman el espectro, medidos cada uno a una frecuencia concreta que no se muestra de manera explícita. Los puntos de estos diagramas son de la forma $Z(Z_{Re,i}, Z_{Im,i}, f_i)$, con $i = 1, \dots, n$.

Los diagramas de Nyquist se pueden ajustar o modelar mediante circuitos equivalentes como los que se han tratado en la sección anterior. Por ejemplo, el diagrama de Nyquist correspondiente a un circuito RC paralelo es un semicírculo con centro sobre el eje X y diámetro R , donde la frecuencia aumenta en el sentido negativo del eje real. Esto se obtiene al operar con las expresiones (1.17) de cada componente:

$$\left(Z_{Re} - \frac{R}{2}\right)^2 + Z_{Im}^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2. \quad (1.24)$$

Se obtiene así una expresión que se corresponde con la ecuación de un semicírculo³ de centro $(R/2, 0)$ y radio $R/2$ [20, §2.4].

En la práctica, los espectros de impedancia no muestran semicircunferencias perfectas. Dependiendo de factores como el grado de diferencia microestructural entre las fases o la temperatura, los arcos pueden presentarse solapados, achatados, o incluso sin estar complementamete definidos. Estos diagramas se modelarían con circuitos RCPE paralelo, en los que el arco aparecerá más o menos achatado en función del valor que tome el parámetro n ((1.19), 1.2), tal y como se muestra en la figura 1.9 [23, §3.2].

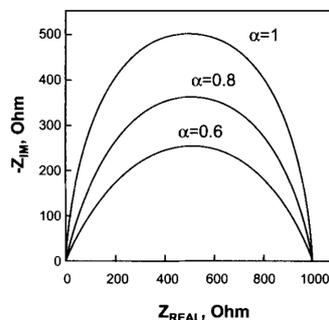


Figura 1.9: Diagrama de Nyquist de un circuito R|CPE, en función del parámetro n , α en la figura (extraído de Lvovich [23, §3]).

³Dado que la componente imaginaria siempre va a ser negativa en estos circuitos, la representación gráfica no será el círculo completo, sino solo un semicírculo.

Los diagramas de Nyquist de los materiales cerámicos presentan hasta tres arcos diferentes. A las frecuencias más altas se observa un arco que representa la conducción a través del grano del material cerámico. El arco a las frecuencias intermedias se corresponde con la conducción a través del borde de grano. Por último, el arco a las frecuencias más bajas se corresponde con la respuesta del electrodo. En la figura 1.10 se presenta el espectro de impedancia de una cerámica monolítica, donde se pueden ver los tres arcos descritos anteriormente.

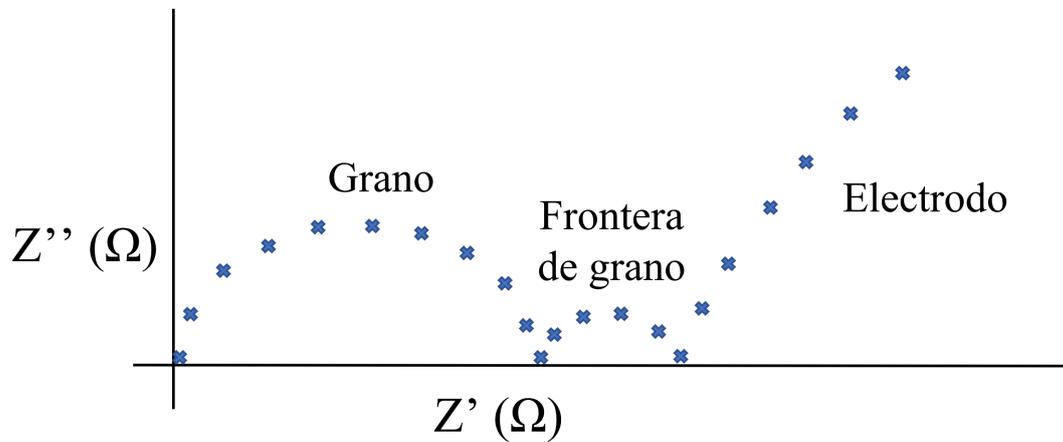


Figura 1.10: Diagrama de Nyquist para una cerámica monolítica.

Cada arco se puede modelar entonces con un circuito equivalente, que representa un mecanismo de conducción determinado. Estos circuitos están caracterizados por su correspondiente constante de tiempo, τ , que describe la velocidad de respuesta del mecanismo de conducción que modelan, y se calcula a partir de la fórmula $\tau = R \cdot C$ para los circuitos RC paralelo, y $\tau = R \cdot CPE$ en el caso de los circuitos RCPE paralelo.

En la figura 1.11 se muestra un posible circuito equivalente para el modelado de los procesos de conducción a través del del grano y la frontera de grano del material cerámico (1.11a), junto con su diagrama de Nyquist correspondiente (1.11b).

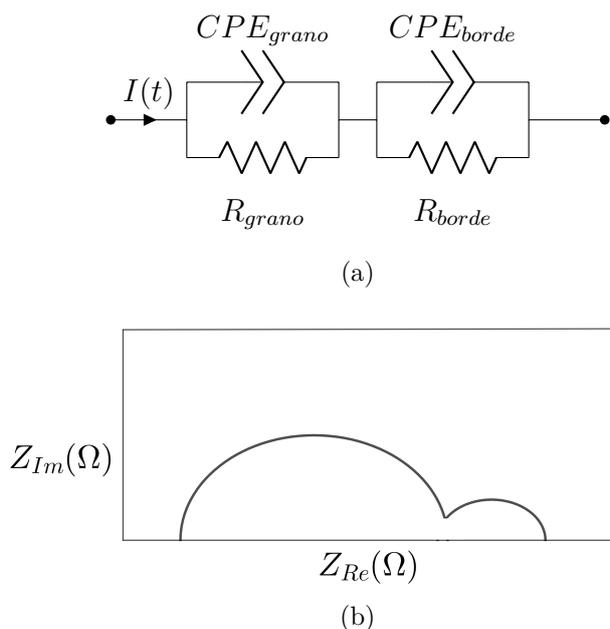


Figura 1.11: Circuito equivalente formado por dos RCPE paralelo conectados en serie, (a), y diagrama de Nyquist correspondiente, (b).

En principio, el número de circuitos equivalentes que haya conectados en serie entre sí será el mismo que el número de arcos que aparezca en el diagrama de Nyquist, asumiendo que en cada región tuviera lugar un único proceso de conducción. En el caso en el que tuvieran lugar dos procesos con valores de τ muy similares, sería imposible diferenciar uno de otro únicamente mediante el análisis de estos diagramas. Véase el caso en el que $Q_1 = 0,1 \cdot Q_2$ en la figura 1.12. En este caso, $\tau_1 = R \cdot Q_1 = R \cdot 0,1 \cdot Q_2$ y $\tau_2 = R \cdot Q_2$, y por tanto $\tau_1 = 0,1 \cdot \tau_2$.

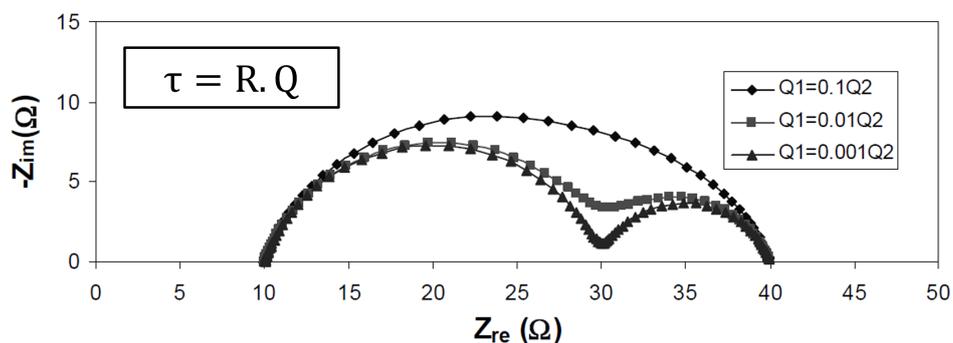


Figura 1.12: Diagrama de Nyquist para un circuito RCPE-RCPE, donde se puede observar que en función de los valores de Q_1 y Q_2 , puede haber convolución de los arcos. En esta figura, las notaciones de Q_1 y Q_2 se corresponden con CPE_{grano} y CPE_{borde} , respectivamente (extraído de Xiao-Zi Yuan et al. [20, §4], modificada).

En la figura 1.13 se muestra otro ejemplo de convolución de arcos. Se trata del espectro

de impedancia correspondiente a dos elementos RC paralelo, con constantes de tiempo $\tau_2 = 2\tau_1$. En este caso, la existencia de dos elementos RC individuales no es discernible en el diagrama de Nyquist [25].

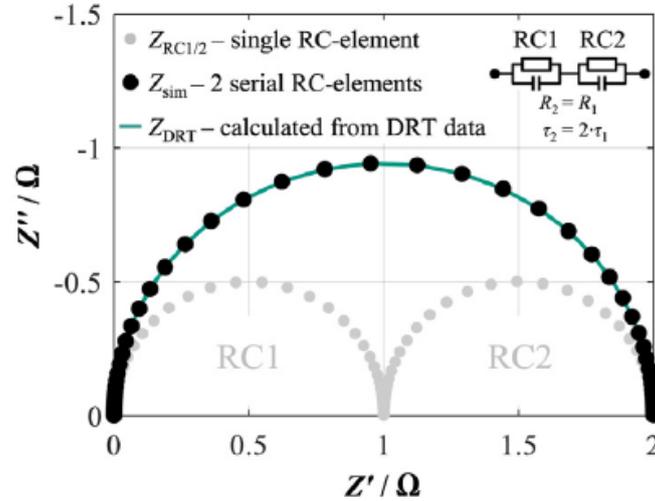


Figura 1.13: Espectro de impedancia de dos elementos RC paralelo conectados en serie, con constantes de tiempo $\tau_2 = 2\tau_1$, presentados como diagrama de Nyquist (extraída de Dierickx, S. et al., [25], modificada).

A simple vista, no se puede afirmar entonces si el diagrama corresponde a un único circuito RC paralelo o a dos conectados en serie.

Diagramas de Bode

La información que presenta el gráfico de Nyquist es limitada, ya que, como se ha comentado antes, normalmente no hay una indicación detallada de la frecuencia correspondiente a cada punto del diagrama. Es por ello que los diagramas de Bode constituyen una representación complementaria en el análisis de espectroscopía de impedancia. En ellos se presenta la frecuencia, f , en el eje horizontal (eje X), generalmente en una escala logarítmica, mientras que en el eje vertical (eje Y) se pueden visualizar magnitudes tales como Z' o Z'' .

A partir de esta representación gráfica se puede calcular también la constante de tiempo de cada proceso de conducción presente en cada una de las regiones de la muestra de estudio. Esto se hace a partir de las frecuencias características, que se definen como las frecuencias de los máximos de los picos que aparecen en el diagrama de Z'' frente a la frecuencia. El tiempo de relajación de cada proceso se calcula entonces mediante la expresión $\tau = \frac{1}{2\pi f_c}$. Sin embargo, para estos diagramas se presenta el mismo problema que

había en los diagramas de Nyquist para discernir procesos de conducción con constantes de tiempo cercanas. En la figura 1.14 se muestra el diagrama de Bode correspondiente a la figura 1.13, donde se producía una convolución de procesos.

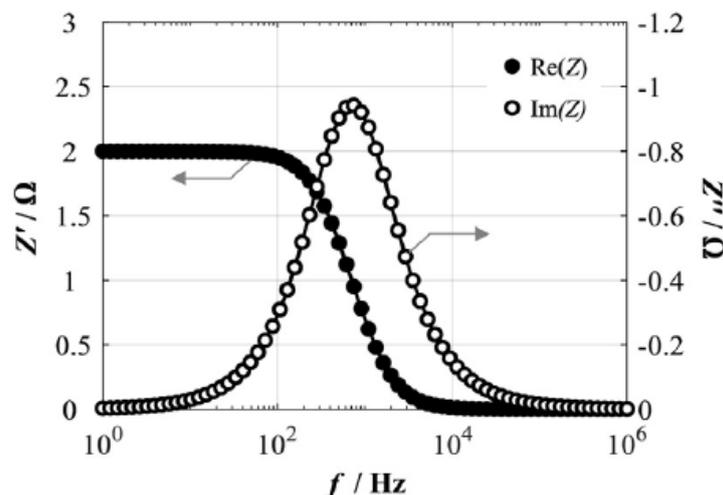


Figura 1.14: Espectro de impedancia de dos elementos RC paralelo conectados en serie, con constantes de tiempo $\tau_2 = 2\tau_1$, presentados como diagrama de Bode (extraída de Dierickx, S. et al. [25]).

1.3.3. Distribución de tiempos de relajación

Una vez establecido que varios circuitos equivalentes distintos pueden generar la misma respuesta, tal y como se ilustra en las figuras 1.13 y 1.14, resulta evidente la complejidad que entraña el análisis de los resultados obtenidos en los experimentos de espectroscopía de impedancia en algunos casos, como pueden ser los sistemas novedosos con varias fases, en los que todavía no hay suficientes estudios y se puede sospechar que haya varios procesos de conducción.

Según la literatura científica, en los electrolitos cerámicos 8YCSZ no se observan procesos de conducción convolucionados en los diagramas de Nyquist [26]. Sin embargo, en el caso de los electrolitos compuestos con una segunda fase de grafeno, debido a la falta de estudio, no se puede afirmar con certeza la ausencia de convolución. En el estudio de D. Marinha y M. Belmonte [27] se plantea una posible convolución entre los arcos de la respuesta del borde de grano y del electrodo para composites de 8YCSZ con un 7% vol. de nano-plaquetas de grafeno. En la figura 1.15 se presenta un espectro de impedancia para la cerámica que estudian los autores, YSZ, y para el composite con grafeno, 7GNP.

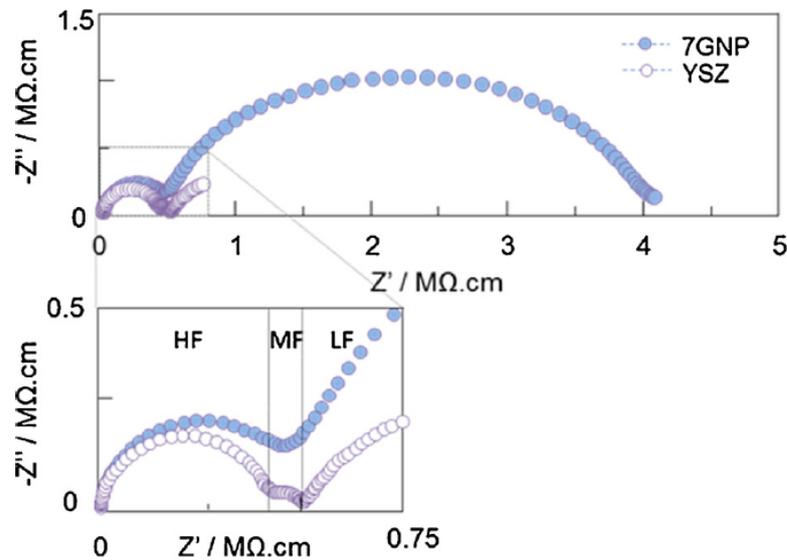


Figura 1.15: Espectro de impedancia para la cerámica, YSZ y para el composite con grafeno, 7GNP (extraída de Marinha, D. y Belmonte, M. [27]).

Para tratar de resolver esta cuestión, en el presente trabajo se plantea una tercera aproximación para el análisis de los datos de impedancia, basada en el análisis de la distribución de tiempos de relajación, haciendo uso de un software gratuito llamado DRT tools [28]. Esta técnica es muy potente puesto que se pueden deconvolucionar muy bien los tiempos característicos.

Para el ejemplo presentado en las figuras 1.13 y 1.14, en el que se tenían dos arcos de impedancia convolucionados, la distribución de tiempos de relajación presentaría dos picos próximos con valores de τ muy similares [25, 28], tal y como se presenta en la figura 1.16.

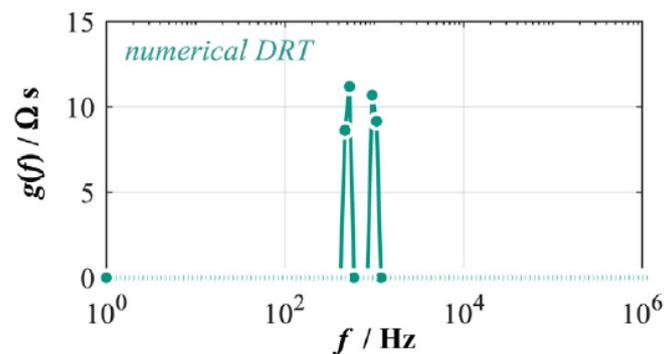


Figura 1.16: Distribución de tiempos de relajación de dos circuitos RC paralelo conectados en serie, con constantes de tiempo $\tau_2 = 2 \cdot \tau_1$ y $R_1 = R_2$ (extraída de Dierickx, S. et al., [25]).

1.4. Objetivos de este trabajo

En este trabajo se pretende establecer los mecanismos de conducción presentes en cada una de las regiones eléctricamente activas, grano y borde de grano, de una cerámica monolítica 8YCSZ, y un composite con esta matriz cerámica y una segunda fase de nanoláminas de óxido de grafeno reducido, 8YCSZ 1rGO.

Para ello, se han planteado los siguientes objetivos:

- Caracterización eléctrica de los materiales mediante espectroscopía de impedancia compleja en un rango de temperatura.
- Análisis de los datos adquiridos mediante diferentes representaciones y formalismos.
- Ajuste de los espectros de impedancia mediante el modelo de circuitos equivalentes. Obtención de las conductividades y las energías de activación a partir de los valores de resistencia proporcionados por dicho ajuste.
- Identificación de posibles procesos de conducción convolucionados mediante el análisis de la distribución de tiempos de relajación de cada uno de los materiales.

Capítulo 2

Método experimental

2.1. Fabricación de las muestras

A continuación, se procede a describir brevemente las técnicas empleadas en el proceso de fabricación de las muestras.

Se han sinterizado a 1300 °C y bajo una presión de 75 MPa, empleando la técnica de Spark Plasma Sintering (SPS), una técnica de sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada empleada para producir materiales densos y de alta calidad en tiempos cortos. Aplica presión uniaxial y pulsos cortos de corriente eléctrica de alta intensidad para lograr simultáneamente una compresión y un calentamiento uniforme de las partículas de polvo cerámico que previamente se han depositado en un molde de grafito, el cual actúa como una atmósfera reductora.

Del proceso descrito se obtiene una pastilla circular de 15 mm de diámetro, a partir de la cual, utilizando una cortadora de precisión equipada con un disco con borde diamantado, se corta la muestra en forma de paralelepípedo, geometría que facilita el cálculo de sus dimensiones. En la figura 2.1 se presenta un esquema de los dos materiales con los que se va a trabajar.

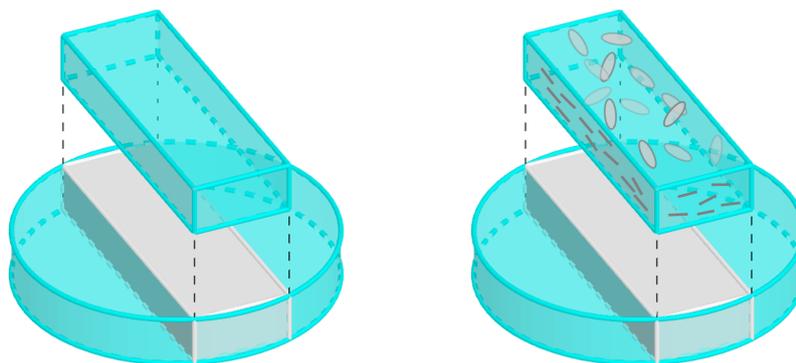


Figura 2.1: Esquema de la cerámica 8YCSZ, a la izquierda, y el composite cerámica-grafeno 8YCSZ 1rGO, a la derecha.

2.2. Preparación de las muestras para las medidas de impedancia

Posteriormente, se procede a realizar el proceso de electroado de las muestras ya cortadas para su caracterización mediante espectroscopía de impedancia. Para ello, se deposita una fina capa de un metal altamente conductor, en este caso plata, sobre dos caras opuestas de la muestra, lo que permitirá su caracterización como un condensador.

La muestra de cerámica monolítica presenta isotropía microestructural, lo que significa que su respuesta no se ve afectada por la elección de las caras que actúen como electrodos. Sin embargo, el composite pierde su condición de isotropía microestructural debido a la presencia de las nanoláminas de grafeno, que presentan predisposición por posicionarse perpendicularmente a la presión uniaxial ejercida durante la sinterización [29]. Esto lleva a pensar que pueda haber también anisotropía en la conductividad, y de ahí que se estudie la conductividad en dos posibles configuraciones de los electrodos en el composite. Una configuración de los electrodos es la “Top View”, que se denotará por TV, en la que la corriente eléctrica circula en la misma dirección que la presión aplicada durante el proceso de sinterización. La otra configuración de los electrodos es la “Cross Section”, a la que se hará referencia mediante las siglas CS, en la que la conductividad circula en la dirección del plano ab de las nanoláminas de grafeno del composite [30]. En la figura 2.2 se presenta un esquema de las disposiciones del electroado, tanto para la muestra cerámica como para el composite con grafeno.

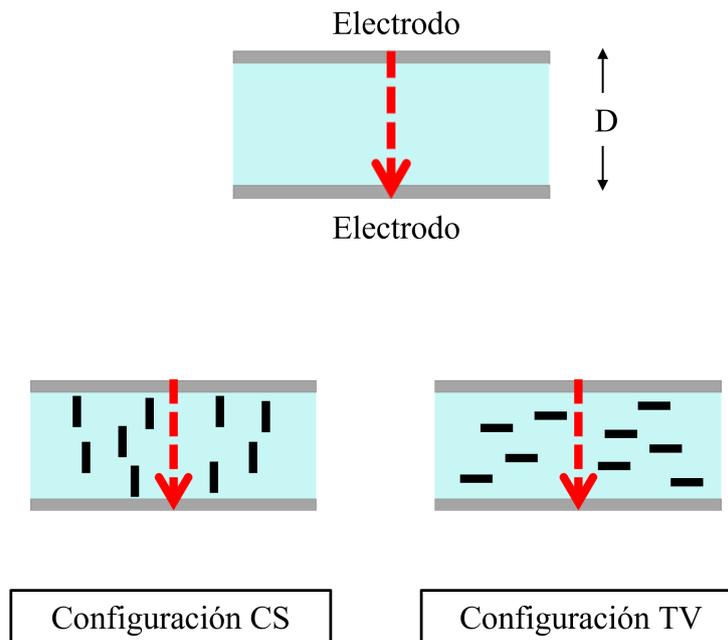


Figura 2.2: Esquema de las posibles configuraciones del electrodo para la cerámica monolítica 8YCSZ (arriba), y para el composite cerámica-grafeno 8YCSZ 1rGO: abajo a la izquierda, la configuración CS, y abajo a la derecha, la configuración TV. La flecha roja indica la dirección que sigue la corriente. La dimensión D hace referencia al espesor de la muestra, que se corresponde con la distancia entre los electrodos.

En la tabla 2.1 se presentan las dimensiones de las muestras caracterizadas, medidas con un calibre con un error de 0,05 mm. Las letras D , L y A hacen referencia al espesor, la longitud y la altura de la muestra, respectivamente.

Muestra	rGO (% vol.)	D (mm)	L (mm)	A (mm)
Cerámica	0	2,35	6,09	2,35
Composite CS	1	2,10	2,10	4,75
Composite TV	1	2,12	5,37	2,22

Tabla 2.1: Dimensiones de las muestras utilizadas. D es el espesor de la muestra, L es la longitud de la muestra, y A es la altura de la muestra.

2.3. Obtención de los datos de impedancia

La rutina a seguir en el laboratorio para la adquisición de los datos de impedancia experimentales será siempre la misma:

- En primer lugar, se coloca la muestra electrodada entre los electrodos de platino de la celda de medida en un tubo de alúmina, y esta se introduce en un horno, de manera que la muestra quede centrada en su interior.
- A continuación, se procede a realizar procesos de ciclado vacío-argón con intervalos de 5 minutos para generar una atmósfera de argón para la muestra, y evitar así que esta se oxide. El flujo de argón debe permanecer constante durante todo el proceso de adquisición de datos.
- Se adquieren los datos con una señal de 500 mV en un rango de frecuencia entre 40 Hz y 15 MHz. En el horno, se aumenta gradualmente la temperatura con una rampa de 10 °C por minuto¹. A este programa se le llamará Programa 1. Una vez se alcancen unos 200 °C, se registran los datos de impedancia obtenidos mediante un impedancímetro Agilent 4294A, cada 10 °C.

Puntualmente se utiliza un programa diferente, al que se le llamará Programa 2, en el cual se registran los datos de impedancia a 4 temperaturas, permitiendo la estabilización de estas durante 15 minutos. En el transcurso del experimento, se recogen datos en tres momentos diferentes: el primer registro se realiza al alcanzar cada una de las temperaturas (a este registro se le llama “inicio”). Después de que la temperatura se haya estabilizado durante un par de minutos, se realiza el segundo registro (al que se le llama “parada”). Por último, se realiza un tercer registro justo antes de que la temperatura vuelva a subir (a la que se le llama “fin”). En la figura 2.3 se presenta un esquema gráfico de ambos programas de calentamiento.

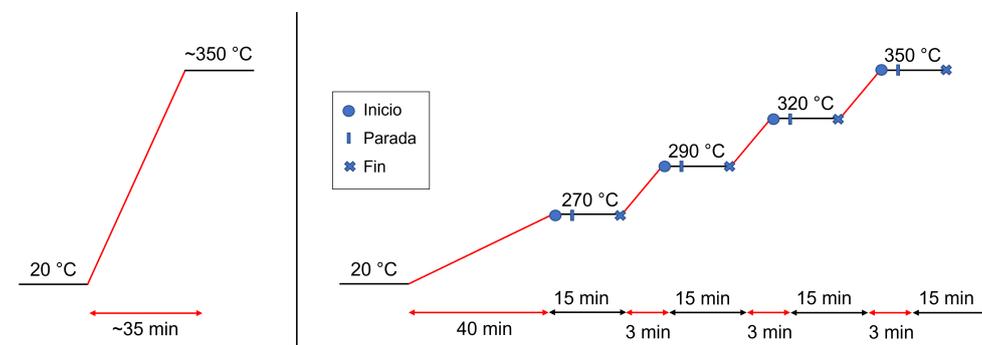


Figura 2.3: Esquemas gráficos de los programas de calentamiento empleados: a la izquierda, el Programa 1, a la derecha, el Programa 2.

¹Este programa de aumento gradual de temperatura será el empleado por defecto en todas las mediciones.

La finalidad de utilizar este segundo programa es comprobar si la muestra, que está siendo caracterizada como un condensador, está operando en estado estacionario. Para ello, se comprueba si el tamaño de los arcos de los espectros de impedancia obtenidos en cada uno de los tres registros, para cada temperatura, varía o se mantiene igual, es decir, se comprueba si aumenta o no la conductividad a través de cada una de las regiones eléctricamente activas de la muestra.

2.4. Análisis de los datos de impedancia obtenidos

2.4.1. Aproximación 1: Diagramas de Nyquist y circuitos equivalentes

Se utiliza el software comercial ZView para modelar los datos de impedancia Z' y Z'' obtenidos mediante el uso del impedancímetro. Cada arco que aparezca en el espectro será modelado mediante un circuito equivalente RCPE paralelo. De esta manera, uno modelará la respuesta del grano y otro modelará la respuesta de la frontera de grano, ambos conectados en serie².

Para llevar a cabo este proceso, se introducen los datos experimentales (f , Z' y Z'') en el software, generándose un diagrama de Nyquist. Posteriormente, se ajusta la curva de impedancia a través del circuito equivalente previamente definido (1.11a). Se repite este proceso para cada temperatura de caracterización. En la figura 2.4 se presenta una interfaz del programa ZView, con los datos de impedancia correspondientes a la muestra cerámica 8YCSZ, medidos a 250 °C, y el circuito equivalente RCPE-RCPE propuesto para el ajuste.

Se le proporcionan al software unos valores iniciales para cada parámetro de los elementos del circuito equivalente, que son R_1 , R_2 , CPE_1 (CPE1-T), CPE_2 (CPE2-T), n_1 (CPE1-P) y n_2 (CPE2-P), donde el subíndice 1 hace referencia a los elementos del circuito que modela la conducción a través del grano, y el subíndice 2 hace referencia a los elementos del circuito que modela la conducción a través del borde de grano, tal y como se observa en la figura 2.4.

²En el capítulo 3 se comprueba que la asignación de cada arco a cada región es correcta mediante la comparación de los valores de las capacidades obtenidas mediante el ajuste con los valores proporcionados por la bibliografía.

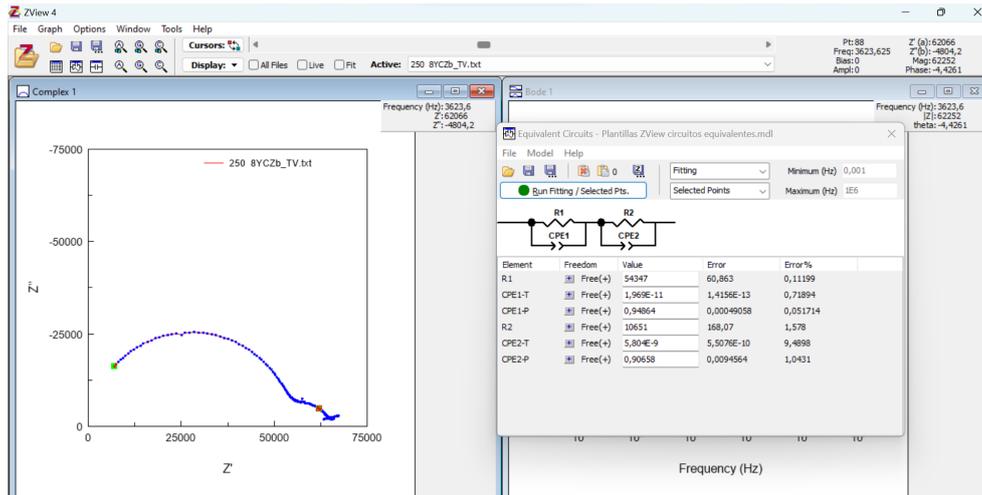


Figura 2.4: Interfaz del programa ZView. A la derecha de la imagen se puede observar la ventana en la que se propone el circuito equivalente RCPE-RCPE, y en la que se establecen los valores iniciales para cada uno de los parámetros de cada elemento de circuito. Se visualizan dichos valores tras el ajuste, acompañados de su error.

Para el proceso de ajuste de datos descrito, se selecciona un subconjunto de puntos de los datos originales para llevar a cabo el análisis. Se descartan aquellos que se corresponden con frecuencias muy altas, ya que generalmente presentan problemas de ruido. Asimismo, se descartan también aquellos datos medidos a frecuencias muy bajas, ya que se ven afectados por la respuesta del electrodo, cuyo estudio se encuentra fuera de los objetivos del presente trabajo. En la figura 2.4 se puede ver que los datos seleccionados entre los dos cursores cumplen las condiciones anteriores. Una vez propuestos unos valores iniciales para el cálculo de los parámetros de los elementos del circuito equivalente, el software devuelve los valores de R y CPE de cada uno. Se dan por válidos aquellos valores que presenten un error relativo menor al 10%.

A partir de los valores de las resistencias R_1 y R_2 obtenidos por el ajuste, se calcula la conductividad haciendo uso de la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{D}{LA}, \quad (2.1)$$

donde σ es la conductividad, R es la resistencia, y D, L y A son las dimensiones de la muestra, espesor, longitud y altura, respectivamente [31].

Una vez obtenida la conductividad eléctrica, se procede a calcular la energía de activación de cada una de las regiones. Para ello se hace uso de curvas tipo Arrhenius, en las que se representa el logaritmo de la conductividad frente a $1000/T$, donde T es la

temperatura absoluta, en kelvin (K). Se puede deducir entonces el valor de la energía de activación a partir de la pendiente de estas, sabiendo que la relación entre la temperatura y la conductividad viene dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = A_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.2)$$

donde A_o es un factor preexponencial, E_a es la energía de activación, expresada en electronvoltios (eV), k_B es la constante de Boltzmann ($k_B = 8,61733 \cdot 10^{-5}$ eV/K) y T es la temperatura absoluta [27].

Finalmente, a partir de los valores de R y CPE obtenidos, se calculan las constantes de tiempo característico asociado a cada circuito equivalente, $\tau = R \cdot CPE$, de cada uno de los procesos de conducción.

Mediante esta aproximación no sería posible identificar procesos convolucionados que presenten constantes de tiempo muy próximas entre sí, ya que no sería posible distinguir unos arcos de otros.

2.4.2. Aproximación 2: Diagramas de Bode y frecuencias características

Otra aproximación para analizar los datos obtenidos es utilizar los diagramas de Bode (Z'' frente a la frecuencia). En ellos, se pueden apreciar dos picos de diferente intensidad. Cada uno se corresponde, en principio, con la respuesta de cada región: a altas frecuencias, la del grano, y a bajas frecuencias la del borde de grano, tal y como se presenta en la figura 2.5.

La frecuencia característica, que se denota por f_c , se define como la frecuencia del máximo del pico del diagrama de Bode Z'' frente a la frecuencia. En la figura 2.5 están marcados los puntos correspondientes a las frecuencias características de los procesos de conducción que están teniendo lugar. A partir de estas frecuencias, se calcula el tiempo característico mediante la expresión, ya mencionada, $\tau = \frac{1}{2\pi f_c}$ [32].

Mediante esta aproximación tampoco sería posible discernir dos procesos convolucionados con constantes de tiempo muy próximas entre sí, puesto que los diagramas de Bode volverían a aparecer convolucionados.

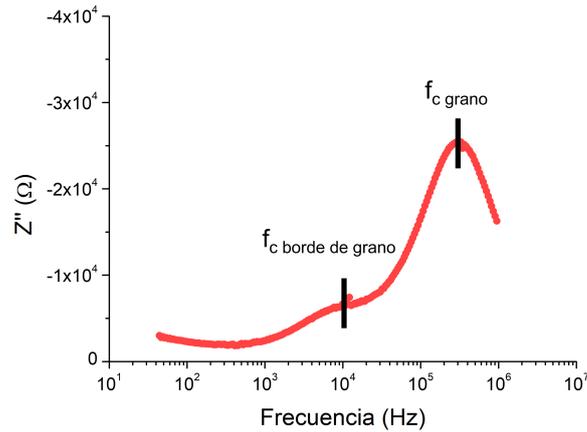


Figura 2.5: Diagrama de Bode correspondiente a la medición a 250 °C para la muestra cerámica 8YCSZ. Aparecen señaladas las frecuencias características correspondientes a cada pico.

2.4.3. Aproximación 3: Distribución de tiempos de relajación

Se utiliza el software informático DRT tools, que es un software de uso libre [25, 28], para generar la distribución de tiempos de relajación a partir de los datos de impedancia experimentales (f , Z' y Z'').

La aplicación de esta técnica requiere de una especial precaución para la selección de los datos obtenidos en las mediciones de espectroscopía de impedancia. Se debe asegurar la limpieza de los espectros de impedancia, ya que de lo contrario pueden surgir picos artefactos o distorsiones indeseables que no tienen un significado físico. Es por ello que resulta esencial aplicar un tratamiento previo a los datos experimentales.

Durante el pre-procesamiento de los datos, se realiza un filtrado de los datos originales para trabajar únicamente con los arcos que se aprecian en el espectro correspondientes, en principio, a los procesos de conducción a través del grano y del borde de grano. Posteriormente, para garantizar el correcto funcionamiento del software y obtener resultados precisos y adecuados, es necesario que los arcos estén completamente cerrados [33, 34]. Para lograr esto, se realiza una simulación partiendo de los valores de los parámetros del ajuste realizado previamente mediante circuitos equivalentes. En esta simulación, se amplía el rango de barrido de frecuencia, desde $1 \cdot 10^{10}$ Hz/ $1 \cdot 10^9$ Hz hasta un límite inferior que varía entre $1 \cdot 10^{-1}$ Hz y $1 \cdot 10^{-5}$ Hz. La elección de los límites del barrido dependerá de la muestra en estudio y de la temperatura. En la figura 2.6 se presentan, a modo de ejemplo, los diagramas de Nyquist originales adquiridos experimentalmente, los obtenidos tras el primer filtrado de datos para poder trabajar únicamente con los arcos

correspondientes al grano y al borde de grano, y tras el cierre de arcos mediante la simulación con ZView. Además, en la figura 2.7 se adjunta una interfaz del software ZView con la simulación que hay que realizar para cerrar los arcos, aumentando el rango del barrido de frecuencia.

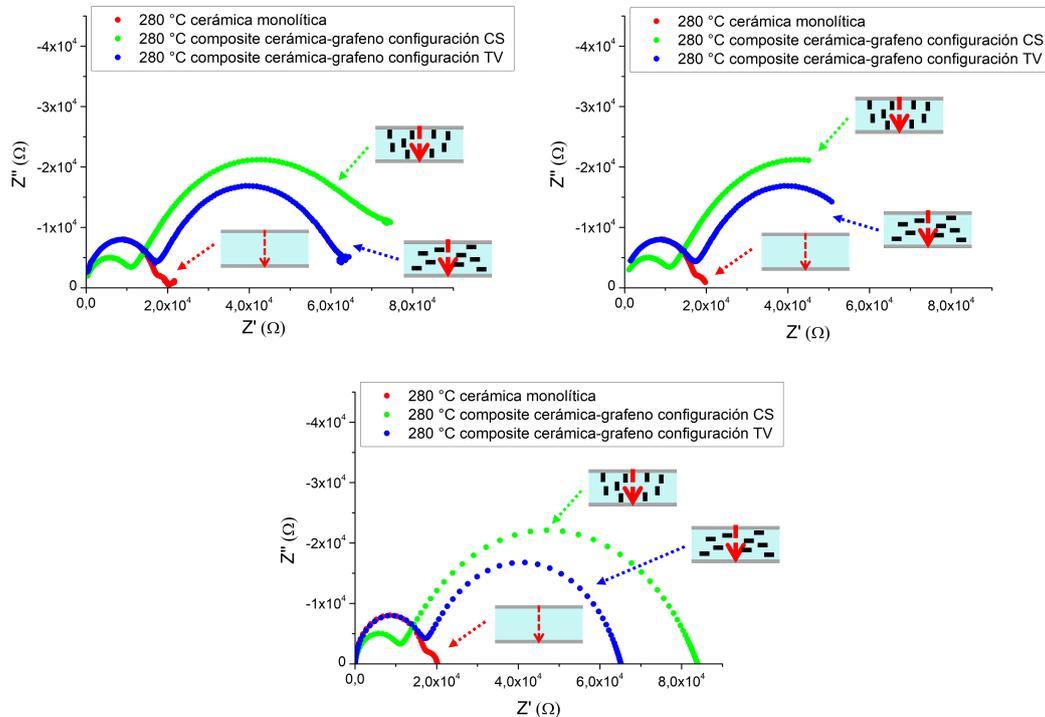


Figura 2.6: Pre-procesamiento de los datos de impedancia a 280 °C. Arriba a la izquierda, los datos originales en ZView; arriba a la derecha, los datos sin ruido a los que se les realiza el ajuste para obtener los valores de los parámetros del circuito equivalente en ZView; abajo, los datos de los arcos cerrados, obtenidos mediante la simulación realizada a partir de los parámetros de ajuste obtenidos.

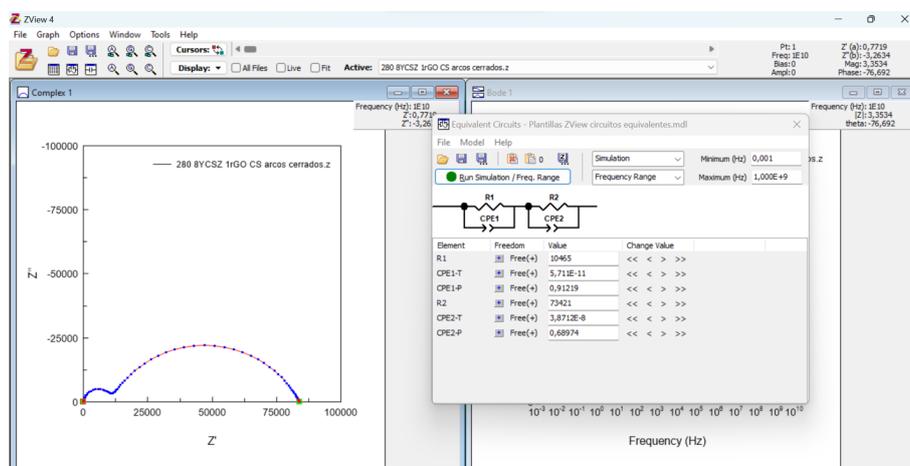


Figura 2.7: Simulación obtenida a partir del ajuste anterior, ampliando el rango de frecuencia barrido desde $1 \cdot 10^9$ Hz a $1 \cdot 10^{-3}$ Hz (según la imagen) para conseguir el cierre de los arcos del composite cerámica-grafeno en configuración CS, 8YCSZ 1rGO CS.

Una vez terminado el pre-procesamiento de los datos originales de impedancia, se importan a DRT tools [28] y se obtiene la gráfica de distribución de tiempos de relajación correspondiente, tal y como se ve en la figura 2.8, que presenta el diagrama de tiempos de relajación proporcionado por el software correspondiente al composite cerámica-grafeno en configuración CS a 280 °C.

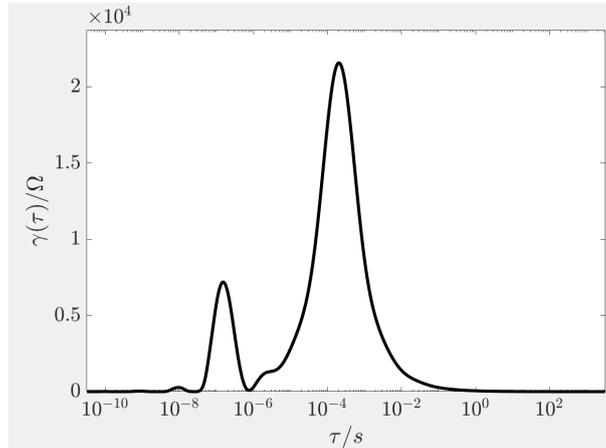


Figura 2.8: Interfaz del software gratuito DRT tools. Se corresponde con el diagrama de tiempos de relajación proporcionado del composite cerámica-grafeno 8YCSZ 1rGO CS a 280 °C. Cada proceso de conducción se asocia con un tiempo de relajación característico.

El software consta de un código de Matlab que, al cargarlo, muestra una ventana interactiva. En ella, se importan los datos previamente tratados (f , Z' y Z''), y se genera la curva de distribución de tiempos de relajación $\gamma(\tau)$ [28]. En el eje X están los tiempos de relajación, τ , en segundos.

La relación entre el espectro de impedancia, $Z(f)$, y la distribución de tiempos de relajación, $\gamma(\tau)$, se expresa de la siguiente manera:

$$Z(f) = R_{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma(\ln \tau)}{1 + j2\pi f\tau} d \ln \tau, \quad (2.3)$$

siendo R_{∞} no negativo.

El cálculo de la distribución de tiempos de relajación no es sencillo [25], ya que la inversión requerida de la ecuación (2.3) es un problema mal planteado (integral de Fredholm). Un enfoque se basa en una transformación discreta de Fourier aplicada a la parte imaginaria de $Z(f)$, Z'' . Por ello, se deben cumplir altas exigencias en cuanto a la calidad de los datos de impedancia. En los últimos 15 años, cada vez son más los investigadores que tratan de calcular la DRT y aplicarla al análisis de impedancia de celdas de combustible [25].

Capítulo 3

Resultados

3.1. Energías de activación

Cerámica monolítica

La figura 3.1 presenta los diagramas de Nyquist para el rango de temperatura estudiado.

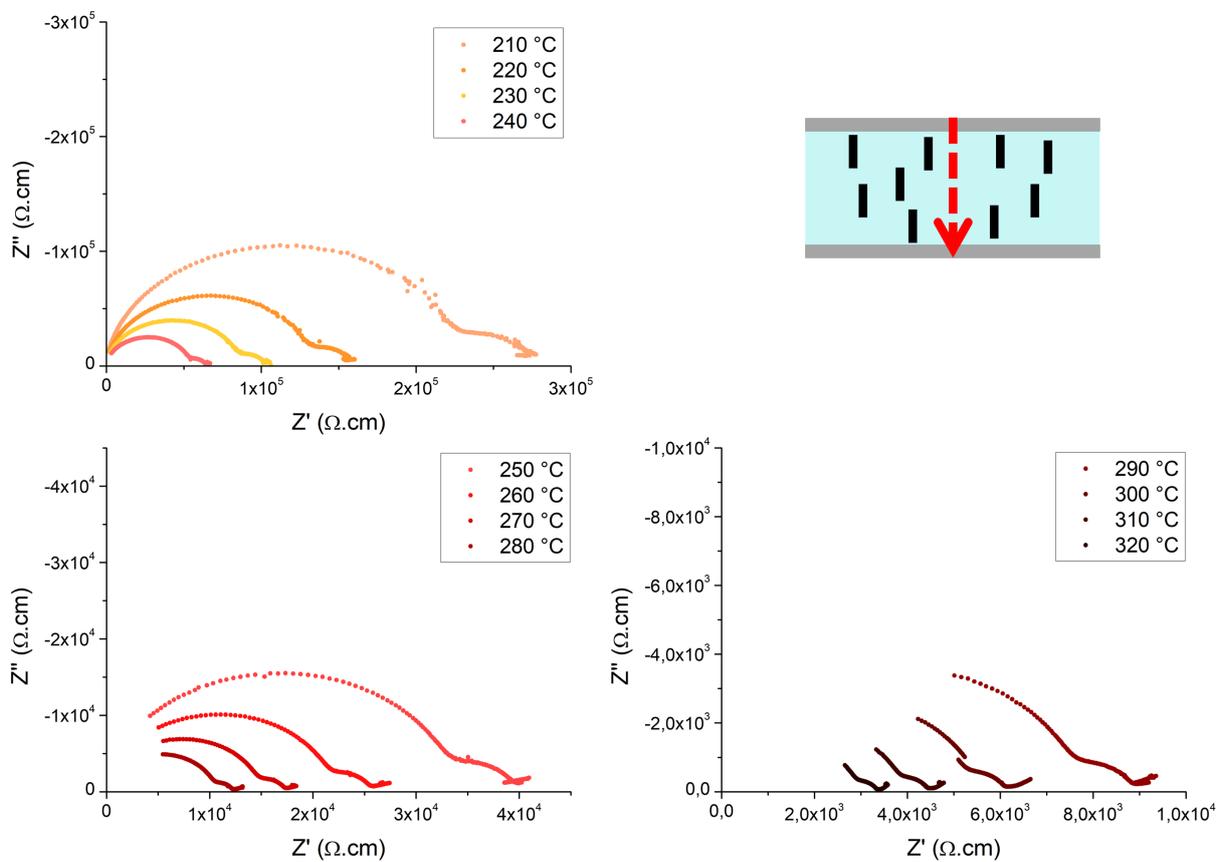


Figura 3.1: Diagramas de Nyquist para la cerámica monolítica 8YCSZ para un rango de temperatura, de 210 °C a 320 °C.

Se puede observar que los arcos formados a altas frecuencias (a la izquierda del diagrama) presentan dimensiones más grandes que los arcos formados a bajas frecuencias¹. Además, se observa que a medida que aumenta la temperatura, disminuyen las dimensiones de ambos arcos y, por tanto, disminuye la resistividad y aumenta la conductividad eléctrica a través de la cerámica. Esto es razonable, dado que a medida que aumenta la temperatura, los iones óxido van adquiriendo la energía necesaria para activarse y moverse a través de los defectos de la red.

Para asignar a cada arco la región a la que corresponde su proceso de conducción eléctrica, se hace uso de los valores de la capacidad obtenidos mediante el ajuste por circuitos equivalentes. Comparando los valores obtenidos con los valores de la bibliografía, en la tabla 3.1 (donde al grano se le atribuye una capacidad del orden de 10^{-12} F, y al borde de grano del orden de 10^{-9} F [27]), se puede confirmar que el arco que aparece a altas frecuencias se corresponde con la conducción a través del grano, mientras que el arco que aparece a bajas frecuencias se corresponde con la conducción a través del borde de grano. Se recuerda que para estos diagramas de Nyquist, la frecuencia aumenta en el sentido negativo del eje real.

		Grano	Borde de grano
$C_{Bibliografía}$ (F)		$\sim 10^{-9}$	$\sim 10^{-12}$
$C_{Cerámica}$ (F)		$1,14 \cdot 10^{-11}/1,94 \cdot 10^{-11}$	$6,77 \cdot 10^{-9}/1,38 \cdot 10^{-8}$

Tabla 3.1: Capacidades bibliográfica ([27]) y del ajuste para el circuito equivalente RCPE que modela la conducción a través de cada una de las regiones de la muestra cerámica 8YCSZ.

Según estos valores, dado que el arco de mayor tamaño se corresponde con el grano, se puede afirmar que esta región presenta una conductividad menor que el borde de grano.

A partir de los 250 °C comienza a observarse la formación de un tercer arco, correspondiente a la respuesta del electrodo. En torno a los 290 °C comienza a ser muy notoria la pérdida del registro del primer arco, debido a las limitaciones de medida que presenta el montaje del que se dispone.

En la figura 3.2 se presentan las curvas tipo Arrhenius obtenidas para la conductividad a través de cada una de las regiones, grano y borde de grano, y para la conductividad

¹A 310 °C puede observarse que en la zona de unión entre ambos arcos, el arco a altas frecuencias presenta un “salto” o un desplazamiento de los datos. Esto puede deberse a errores provocados por el aparato de medición.

total.

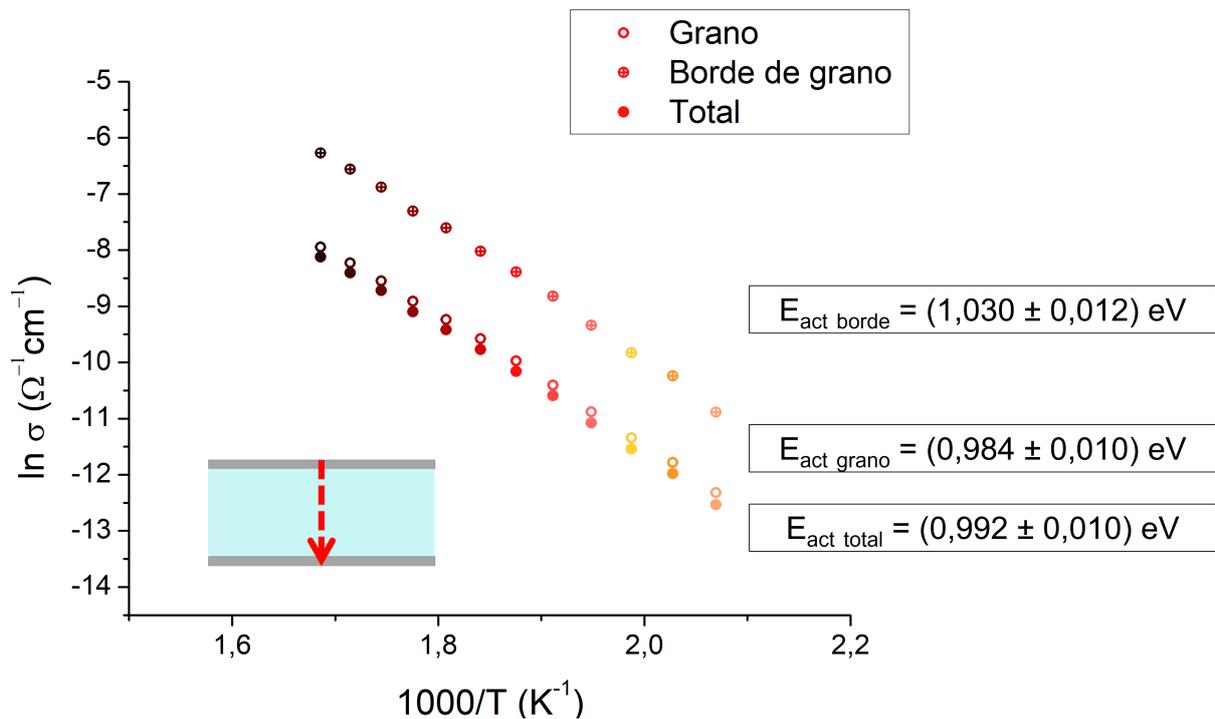


Figura 3.2: Representación tipo Arrhenius de la conductividad de la cerámica monolítica 8YCSZ, desde 210 °C a 320 °C.

Se puede observar que la energía de activación para los procesos de conducción a través del borde de grano es mayor que para la conducción a través del grano. Según la bibliografía, los valores de la energía de activación para los procesos de conducción de iones de oxígeno a través de las vacantes en una cerámica 8YCSZ son, para el grano, entre 0,90 eV y 1,10 eV, y para el borde de grano, entre 1,10 eV y 1,20 eV, mientras que la energía de activación para la conductividad total ronda en torno a 1,1 eV. ([27, 35, 36]). Dado que las energías de activación obtenidas en esta muestra cerámica son algo más bajas, se podría plantear que exista una leve contribución de conductividad electrónica al mismo tiempo, dado que esta última presenta una energía de activación en torno a 0,1 eV [27]. Esto podría deberse a que la muestra ha sido sinterizada en una atmósfera reductora, puesto que el molde que se emplea para su fabricación es de grafito, y los átomos de carbono que lo componen presentan afinidad por los iones óxido de la matriz cerámica. De esta manera, la cerámica puede presentar más vacantes que si fuera sinterizada en una atmósfera que no fuera reductora, provocando un desequilibrio de carga que se compensa con la presencia de electrones libres que se mueven a través de ella [37].

Se puede concluir entonces que la conducción que está teniendo lugar a través de ambas

regiones eléctricamente activas es mayoritariamente de tipo iónico según las energías de activación obtenidas.

Composite cerámica-grafeno en configuración “cross section”

Para el composite con 1% vol. de nanolaminas de grafeno en configuración “cross section”, se han realizado dos medidas con programas de horno diferentes. Para la primera medida se ha empleado el Programa 1, con una rampa de calentamiento de 10 °C. En la figura 3.3 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos a diferentes temperaturas.

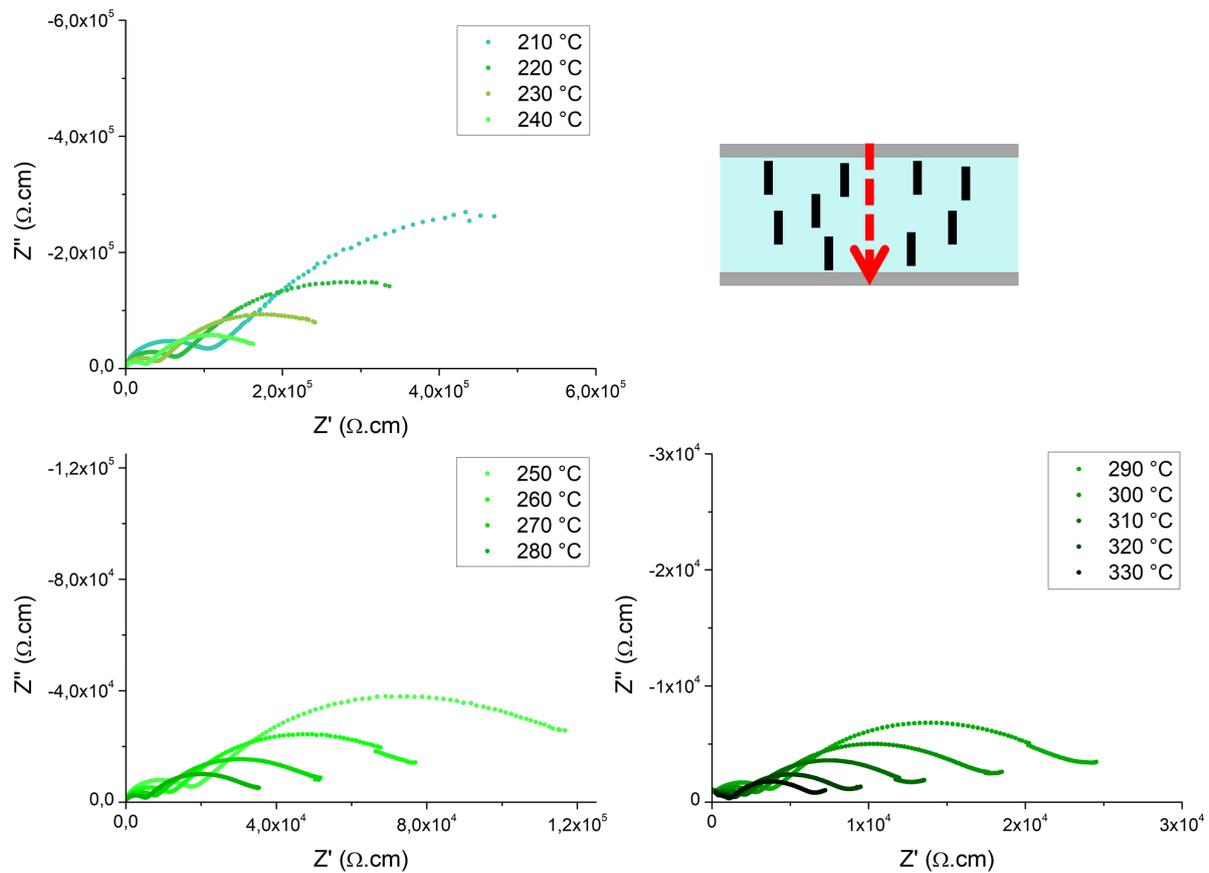


Figura 3.3: Diagramas de Nyquist para el composite cerámica-grafeno en configuración CS, 8YCSZ 1rGO CS para un rango de temperatura de 210 °C a 330 °C.

En este caso, el arco formado a altas frecuencias presenta unas dimensiones mucho menores que el arco formado a bajas frecuencias. No es hasta los 290 °C cuando se empieza a registrar un tercer arco.

La reducción del tamaño de los arcos a medida que aumenta la temperatura se traduce en una disminución de la resistencia a los mecanismos de conducción con la temperatura.

Comparando las capacidades obtenidas a partir del ajuste por circuitos equivalentes

con los valores obtenidos para la cerámica monolítica (ver tabla 3.2), se puede afirmar que el arco a altas frecuencias es el correspondiente a la conductividad a través del grano, mientras que el arco a frecuencias más bajas es el correspondiente a la conductividad a través del borde de grano.

		Grano	Borde de grano
$C_{Cerámica}$ (F)		$1,14 \cdot 10^{-11}/1,94 \cdot 10^{-11}$	$6,77 \cdot 10^{-9}/1,38 \cdot 10^{-8}$
$C_{CompositeCS}$ (F)		$4,25 \cdot 10^{-11}/9,87 \cdot 10^{-11}$	$1,61 \cdot 10^{-8}/4,12 \cdot 10^{-8}$

Tabla 3.2: Capacidades obtenidas mediante el ajuste con ZView para el circuito equivalente RCPE que modela la conducción a través de cada una de las regiones de la cerámica 8YCSZ y del composite cerámica-grafeno 8YCSZ 1rGO CS.

Como se ha comentado, en este composite cerámica-grafeno, el arco de baja frecuencia presenta un tamaño mucho mayor que el arco de alta frecuencia. Esto es lo contrario a lo que se ha observado en la cerámica 8YCSZ, por lo que, en este caso, la conductividad eléctrica es mayor por el interior del grano que por el borde de grano.

En la figura 3.4 se presentan las curvas tipo Arrhenius obtenidas para la conductividad a través del grano y a través del borde de grano, y para la conductividad total.

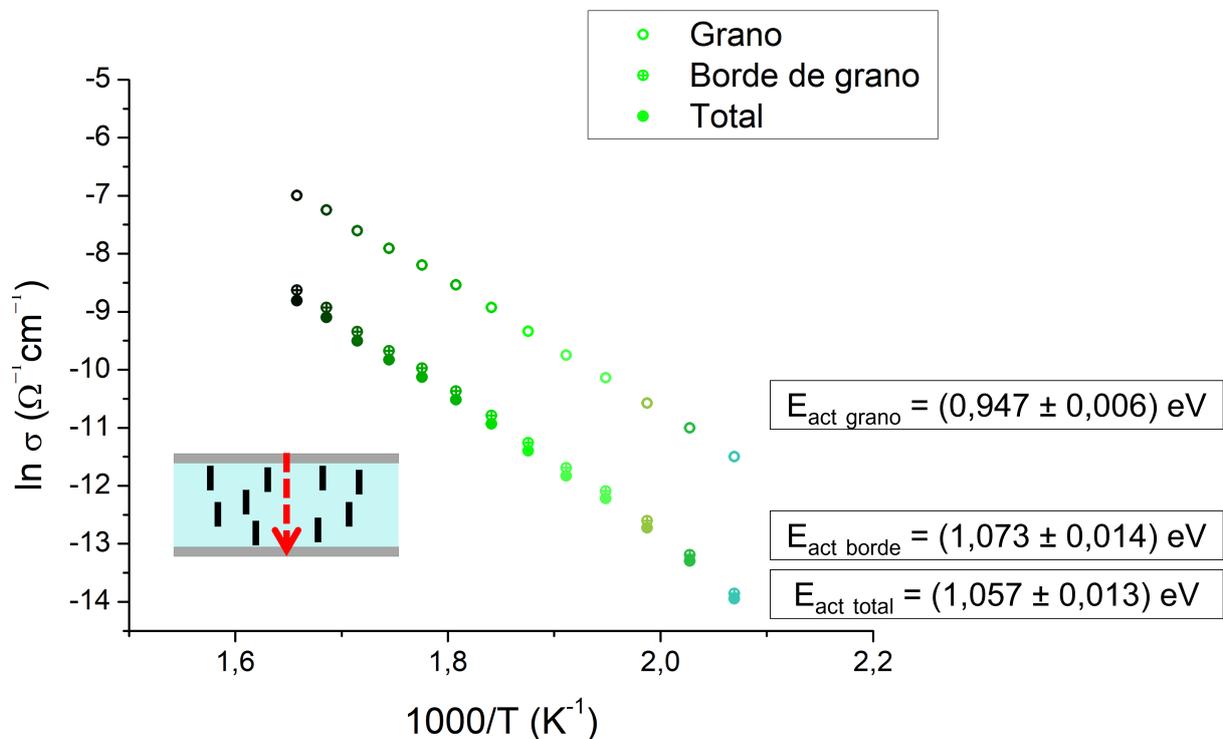


Figura 3.4: Representación tipo Arrhenius de la conductividad del composite cerámica-grafeno en la configuración CS, 8YCSZ 1rGO CS, desde 210 °C a 330 °C.

La energía de activación de los procesos de conducción por el borde de grano es mayor que la correspondiente a la conducción por el grano. Sin embargo, las posiciones relativas de las rectas de ambas regiones varían: aparecen al contrario que para la cerámica monolítica. Esto se debe a que ahora el borde de grano presenta una menor conductividad.

Se puede pensar que las nanoláminas de grafeno dispuestas entre los granos están bloqueando la conducción iónica a través del borde de grano de alguna manera [27, 38].

En principio, no está claro si los procesos de conducción que están teniendo lugar a través de ambas regiones se corresponden únicamente con la conducción iónica a través del grano y borde de grano, o presentan convolución con procesos de conducción electrónica, dado que las energías de activación aparecen próximas al límite inferior de los rangos proporcionados por la bibliografía, al igual que en la muestra cerámica. En principio, se podría suponer que la conductividad es mayoritariamente iónica en base a los valores de energía obtenidos, pudiendo existir una leve contribución de conductividad electrónica.

Para la segunda medición se emplea el Programa 2, descrito en la sección 2.3. En la figura 3.5 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos.

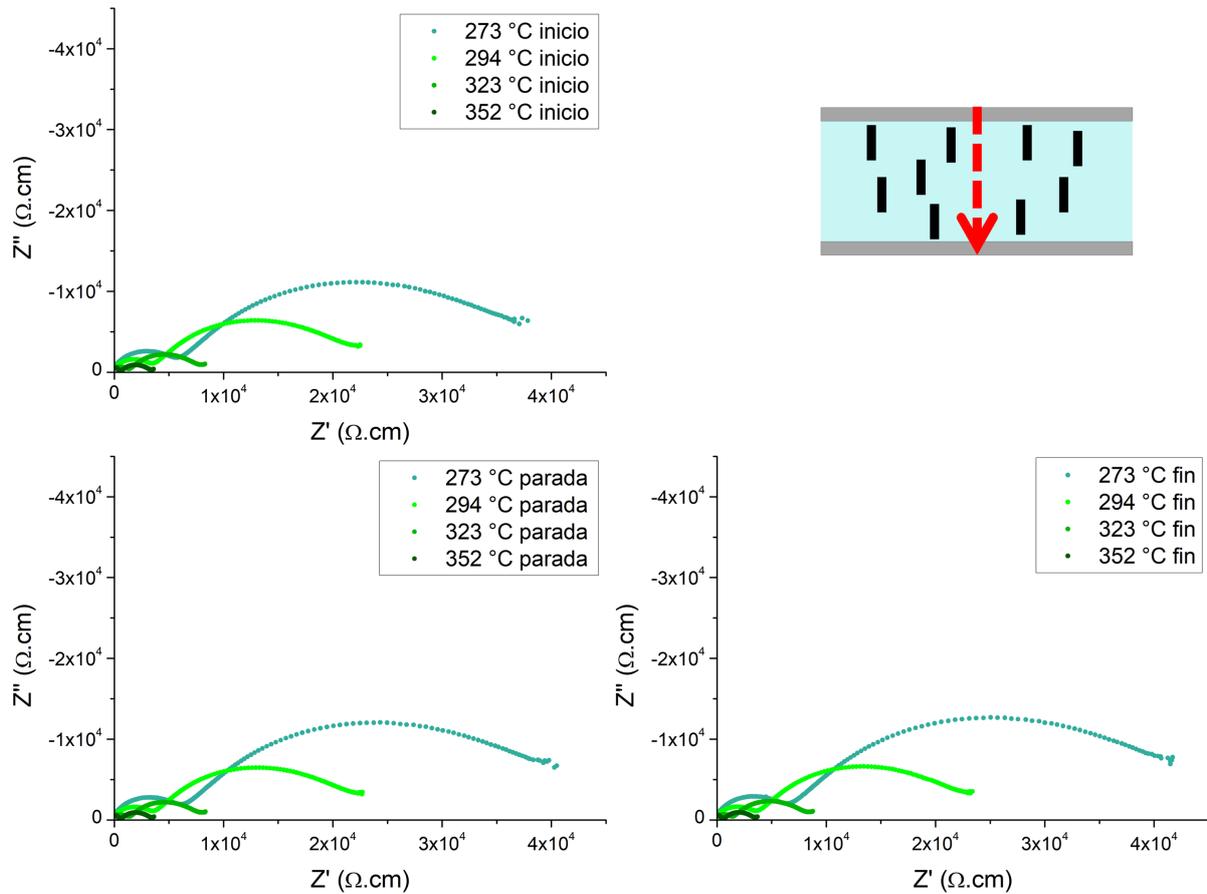


Figura 3.5: Diagramas de Nyquist para el composite cerámica-grafeno en configuración CS, 8YCSZ 1rGO CS, con el Programa 2, para las temperaturas 273 °C, 294 °C, 323 °C y 352 °C.

Los arcos registrados en las medidas de parada y fin son muy parecidos entre sí. Esto es consecuencia de que el condensador entra rápidamente en estado estacionario. Si la temperatura estabilizara y los arcos variasen, sería necesario hacer la parada para dejar que el condensador operase en estado estacionario.

A partir de la medida tomada a 290 °C se comienza a registrar un tercer arco, correspondiente con la respuesta del electrodo, igual que ocurría con el Programa 1.

A continuación, en la figura 3.6 se presentan las representaciones tipo Arrhenius obtenidas para cada una de las adquisiciones: inicio, parada y fin.

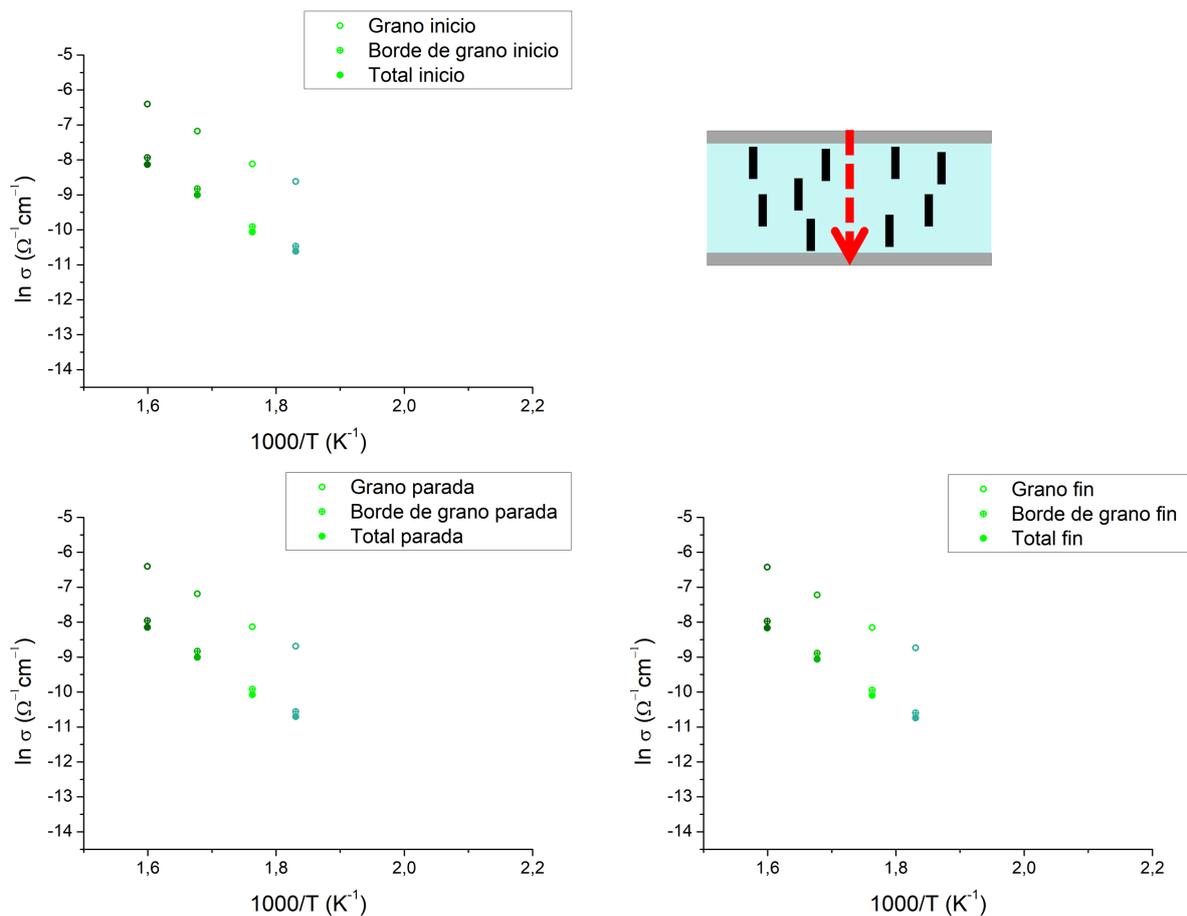


Figura 3.6: Representaciones tipo Arrhenius de la conductividad del composite cerámica-grafeno en configuración CS, 8YCSZ 1rGO CS, para la medida con el Programa 2.

Se puede comprobar que las conductividades coinciden en los tres registros de datos, dado que las rectas están posicionadas a la misma altura en las tres gráficas. Se confirma así que el condensador está operando en estado estacionario. Por tanto, se puede afirmar que no resulta necesario seguir llevando a cabo este proceso de estabilización de temperaturas para las mediciones, y se puede usar el Programa 1, en el que se lleva a cabo la

adquisición de datos sin alcanzar estabilización de temperatura. Además, en la tabla 3.3 se puede constatar que, para el Programa 2, las energías de activación obtenidas en las tres adquisiciones son muy similares entre sí y entran dentro del error.

		Energía de activación, ($E_{act} \pm \Delta E_{act}$) eV		
		Grano	Borde de grano	Total
Programa 2	Inicio	$0,84 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,05$	$0,94 \pm 0,05$
	Parada	$0,86 \pm 0,03$	$0,99 \pm 0,04$	$0,97 \pm 0,03$
	Fin	$0,87 \pm 0,03$	$0,99 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,03$

Tabla 3.3: Energías de activación de los procesos de conducción por cada una de las regiones, grano y borde de grano, junto con la energía de activación de la conductividad total, obtenidas mediante el Programa 2.

Composite cerámica-grafeno en configuración “top view”

Para el composite con 1 % vol. de nanoláminas de grafeno en configuración “top view”, se presentan en la figura 3.7 los diagramas de Nyquist obtenidos para un rango de temperatura que va desde los 220 °C hasta los 330 °C.

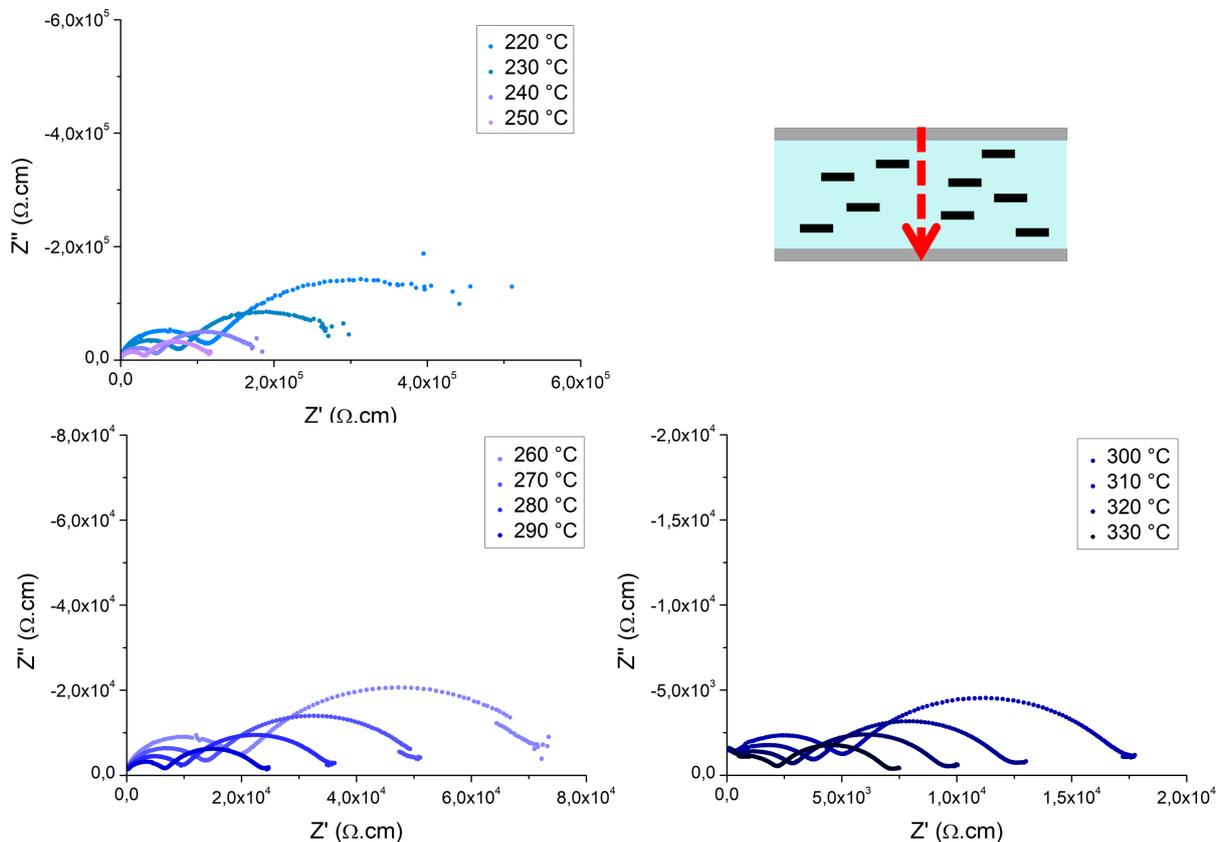


Figura 3.7: Diagramas de Nyquist para el composite cerámica-grafeno en configuración TV, 8YCSZ 1rGO TV, para el rango de temperatura de 220 °C a 330 °C.

Hasta que no se alcanzan los 250 °C, el arco a bajas frecuencias no se forma completamente en este composite. A partir de los 280 °C aparece el tercer arco, correspondiente al electrodo. Para temperaturas superiores, a partir de los 300 °C, comienza a perderse el registro del primer arco. Al igual que en la configuración “cross section”, el arco a bajas frecuencias corresponde al borde de grano, y el arco a altas frecuencias corresponde al grano. Esto se verifica al comparar las capacidades obtenidas mediante el ajuste por circuitos equivalentes con las capacidades de la cerámica monolítica (ver tabla 3.4).

		Grano	Borde de grano
$C_{Cerámica}$ (F)		$1,14 \cdot 10^{-11} / 1,94 \cdot 10^{-11}$	$6,77 \cdot 10^{-9} / 1,38 \cdot 10^{-8}$
$C_{CompositeTV}$ (F)		$2,05 \cdot 10^{-11} / 2,87 \cdot 10^{-11}$	$7,03 \cdot 10^{-9} / 2,02 \cdot 10^{-8}$

Tabla 3.4: Capacidades obtenidas mediante el ajuste con ZView para el circuito equivalente RCPE que modela la conducción a través de cada una de las regiones de la cerámica 8YCSZ y del composite cerámica-grafeno en configuración TV, 8YCSZ 1rGO TV.

El arco correspondiente al borde de grano presenta unas dimensiones mayores que el correspondiente al grano, sin embargo, la diferencia entre ambos no es tan marcada como en la disposición “cross section” del composite. Para esta configuración, la conductividad a través del borde grano es menor que la conductividad a través del interior del grano.

En la figura 3.8 se presentan las curvas tipo Arrhenius obtenidas.

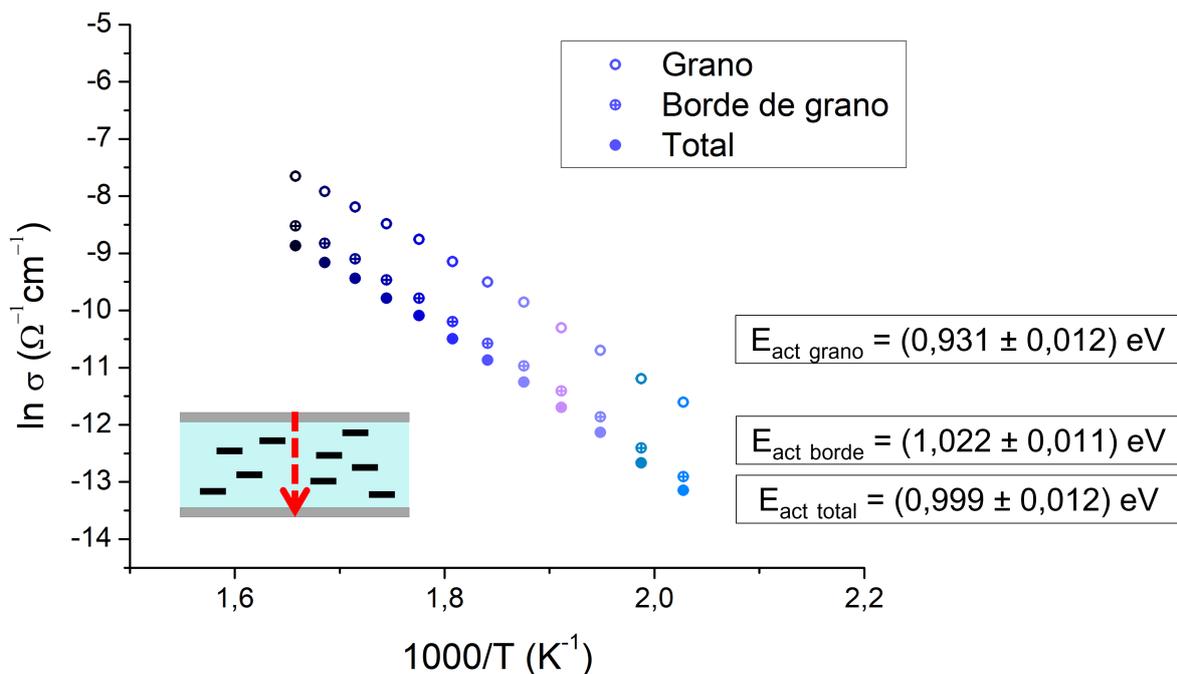


Figura 3.8: Representaciones tipo Arrhenius de la conductividad del composite cerámica-grafeno en configuración TV, 8YCSZ 1rGO TV.

En este caso, para la configuración “top view”, la posición relativa de la recta de la conductividad a través del grano vuelve a estar por encima de la conductividad a través del borde de grano, al igual que ocurría para la configuración “cross section”. Esto se debe a que hay mayor conductividad por el interior del grano por la presencia de rGO en las juntas de grano, al igual que ocurría con el composite en configuración CS [38].

La energía de activación del composite vuelve a estar en torno a 1 eV. Esta leve disminución del valor de la energía de activación con respecto al valor teórico de la cerámica en ausencia de una segunda fase de grafeno lleva a plantear de nuevo la hipótesis sobre la convolución de procesos de conductividad iónica y electrónica. Esta última puede ser consecuencia de la reducción de la matriz de circona durante el proceso de fabricación de la muestra, que se lleva a cabo en un molde de grafito que actúa como atmósfera reductora.

Suponiendo que la conductividad es mayoritariamente iónica, puede ser razonable pensar que el hecho de que las nanoláminas de grafeno estén situadas en las juntas de grano sea el responsable de que, para ambas configuraciones del composite, se obtenga una conductividad más baja a través del borde de grano que a través del interior del grano. La razón de esto sería que las nanoláminas de grafeno entorpezcan el movimiento de los iones óxido, dado que estas no conducen iones [27].

La tabla 3.5 resume todas las energías de activación calculadas, a modo de comparativa.

Muestra		Energía de activación, ($E_{act} \pm \Delta E_{act}$) eV		
		Grano	Borde de grano	Total
Cerámica		$0,984 \pm 0,010$	$1,030 \pm 0,012$	$0,992 \pm 0,010$
Composite CS		$0,947 \pm 0,006$	$1,073 \pm 0,014$	$1,057 \pm 0,013$
Composite TV		$0,931 \pm 0,012$	$1,022 \pm 0,011$	$0,999 \pm 0,012$

Tabla 3.5: Energías de activación para la conductividad iónica a través del grano y del borde de grano, junto con la total, de la cerámica monolítica, y los composites cerámica-grafeno en ambas configuraciones.

3.2. Tiempos de relajación

En esta sección se exponen los resultados obtenidos para las temperaturas de 220 °C, 250 °C, 280 °C y 310 °C, y se comparan las variaciones de los tiempos característicos de los procesos de conducción a través del grano y el borde de grano al aumentar la temperatura.

τ calculadas mediante diagramas de Nyquist y circuitos equivalentes

A continuación se presentan los tiempos de relajación para la conducción a través de ambas regiones, grano y borde de grano, calculados mediante esta aproximación. En la tabla 3.6, se presentan los resultados obtenidos para el proceso de conducción a través del grano², mientras que en la tabla 3.7 se presentan los resultados obtenidos para los procesos de conducción a través del borde de grano. En principio se plantea que únicamente tiene lugar un proceso de conducción en cada región de las tres muestras.

Se puede observar una disminución de los tiempos a medida que aumenta la temperatura en ambas regiones.

	Grano, $(\tau \pm \Delta\tau) \cdot 10^{-6}$ (s)		
T (°C)	Cerámica 	Composite CS 	Composite TV 
220	$4,08 \pm 0,05$	$6,63 \pm 0,18$	$5,12 \pm 0,11$
250	$1,051 \pm 0,012$	$2,30 \pm 0,07$	$1,34 \pm 0,03$
280	$0,296 \pm 0,005$	$0,86 \pm 0,03$	$0,438 \pm 0,015$
310	—	$0,308 \pm 0,018$	$0,164 \pm 0,010$

Tabla 3.6: Tiempos de relajación para la conductividad a través del interior del grano para la cerámica monolítica y el composite cerámica-grafeno en ambas configuraciones, calculados mediante la aproximación de diagramas de Nyquist.

	Borde de grano, $(\tau \pm \Delta\tau) \cdot 10^{-3}$ (s)		
T (°C)	Cerámica 	Composite CS 	Composite TV 
220	$0,26 \pm 0,04$	$20,2 \pm 0,9$	$5,0 \pm 0,2$
250	$0,089 \pm 0,006$	$5,12 \pm 0,10$	$1,59 \pm 0,06$
280	$0,0340 \pm 0,0020$	$2,0 \pm 0,4$	$0,655 \pm 0,004$
310	—	$1,03 \pm 0,03$	$0,290 \pm 0,011$

Tabla 3.7: Tiempos de relajación para la conductividad a través del borde de grano para la cerámica monolítica y el composite cerámica-grafeno en ambas configuraciones, calculados mediante la aproximación de diagramas de Nyquist.

²Cabe destacar que a 310 ° C no se presentan los resultados la cerámica 8YCSZ, puesto que desaparece la contribución del arco del grano debido a las limitaciones del montaje del laboratorio.

τ mediante diagramas de Bode y frecuencias características

A continuación se presentan en la figura 3.9 los diagramas de Bode a partir de los cuales se han calculado los tiempos de relajación de los procesos de conducción a través de cada región³, haciendo uso de las frecuencias características de cada pico de los diagramas de Bode (Z'' vs. f) y de la expresión $\tau = \frac{1}{2\pi f_c}$.

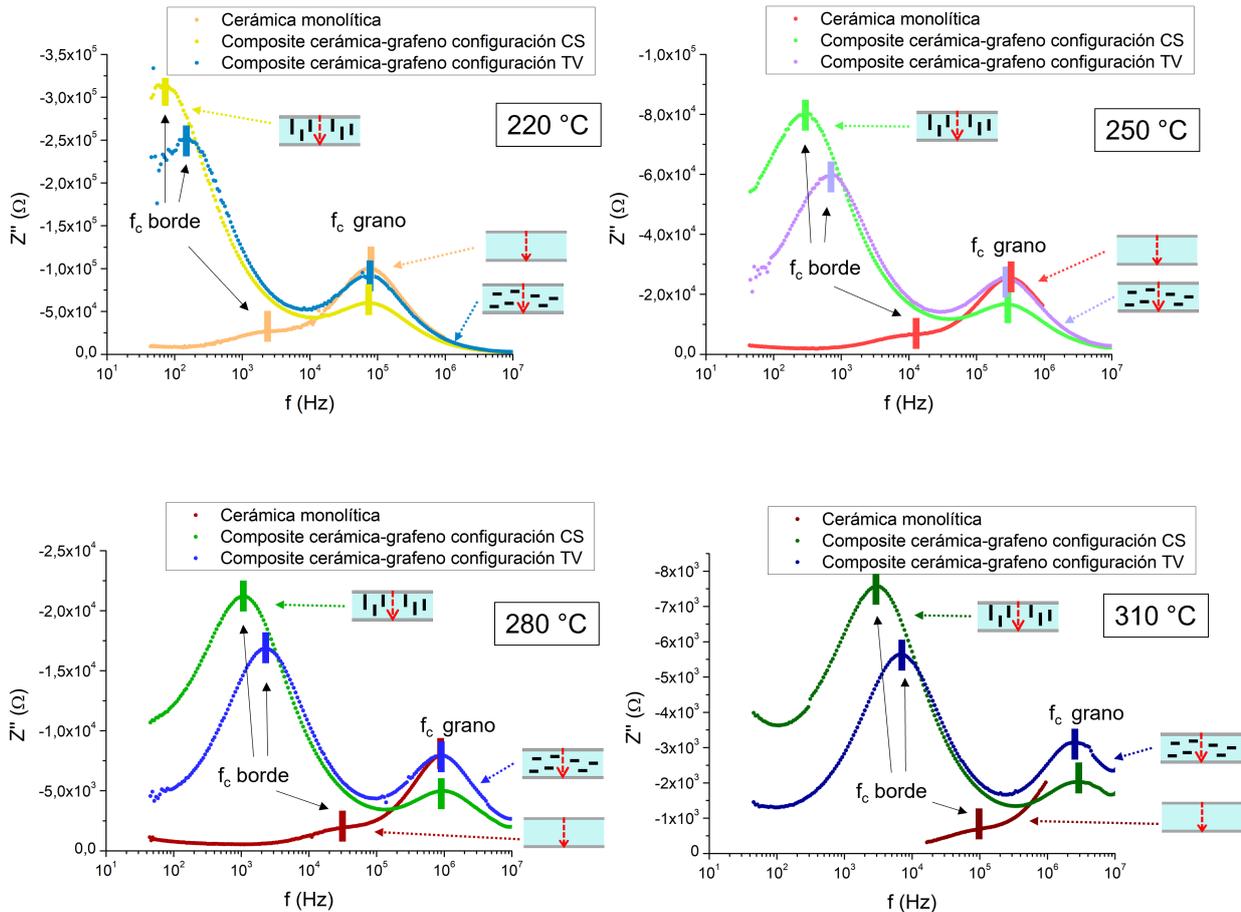


Figura 3.9: Diagramas de Bode con las frecuencias características de los procesos de conducción a través del grano y borde de grano señaladas para las tres muestras.

A continuación, se presentan los tiempos de relajación obtenidos.

³Para 310 °C, solo se presenta la f_c correspondiente al borde de grano de la cerámica 8YCSZ dado que, como ya se ha comentado, se pierde la contribución del arco del grano por limitaciones del montaje.

T (°C)	Grano, $(\tau \pm \Delta\tau) \cdot 10^{-6}$ (s)		
	Cerámica 	Composite CS 	Composite TV 
220	$2,11 \pm 0,03$	$2,05 \pm 0,13$	$2,18 \pm 0,15$
250	$0,54 \pm 0,18$	$0,57 \pm 0,20$	$0,53 \pm 0,25$
280	$0,17 \pm 0,09$	$0,17 \pm 0,09$	$0,19 \pm 0,10$
310	—	$0,0563 \pm 0,0020$	$0,064 \pm 0,003$

Tabla 3.8: Tiempos de relajación para la conductividad a través del grano para la muestra cerámica 8YCSZ y el composite cerámica-grafeno en configuraciones CS y TV, 8YCSZ 1rGO CS y 8YCSZ 1rGO TV, respectivamente, calculados mediante la aproximación de diagramas de Bode.

T (°C)	Borde de grano, $(\tau \pm \Delta\tau) \cdot 10^{-3}$ (s)		
	Cerámica 	Composite CS 	Composite TV 
220	$0,085 \pm 0,005$	$2,7 \pm 0,5$	$1,10 \pm 0,15$
250	$0,0195 \pm 0,0024$	$0,58 \pm 0,11$	$0,22 \pm 0,03$
280	$0,0058 \pm 0,0003$	$0,151 \pm 0,014$	$0,066 \pm 0,003$
310	$0,0020 \pm 0,0010$	$0,054 \pm 0,004$	$0,0220 \pm 0,0009$

Tabla 3.9: Tiempos de relajación para la conductividad a través del borde grano para la muestra cerámica 8YCSZ y el composite cerámica-grafeno en configuraciones CS y TV, 8YCSZ 1rGO CS y 8YCSZ 1rGO TV, respectivamente, calculados mediante la aproximación de diagramas de Bode.

De nuevo, se observa que a medida que aumenta la temperatura, disminuyen los tiempos de relajación. Se puede comprobar que los tiempos obtenidos difieren hasta en un orden de magnitud de los obtenidos mediante la aproximación de diagramas de Nyquist y circuitos equivalentes (ver tablas 3.6 y 3.7).

τ mediante distribución de tiempos de relajación

A continuación, se presentan las distribuciones de tiempos de relajación obtenidas con el programa DRT tools, tanto para los datos filtrados como para los arcos cerrados, en las figuras 3.10 y 3.11. Es importante destacar que los diagramas del DRT correspondientes a los datos de los arcos abiertos (los datos seleccionados para realizar la simulación posterior para el cierre de arcos) están representados con línea punteada, mientras que con línea continua se representan los diagramas correspondientes a los datos de los arcos cerrados.

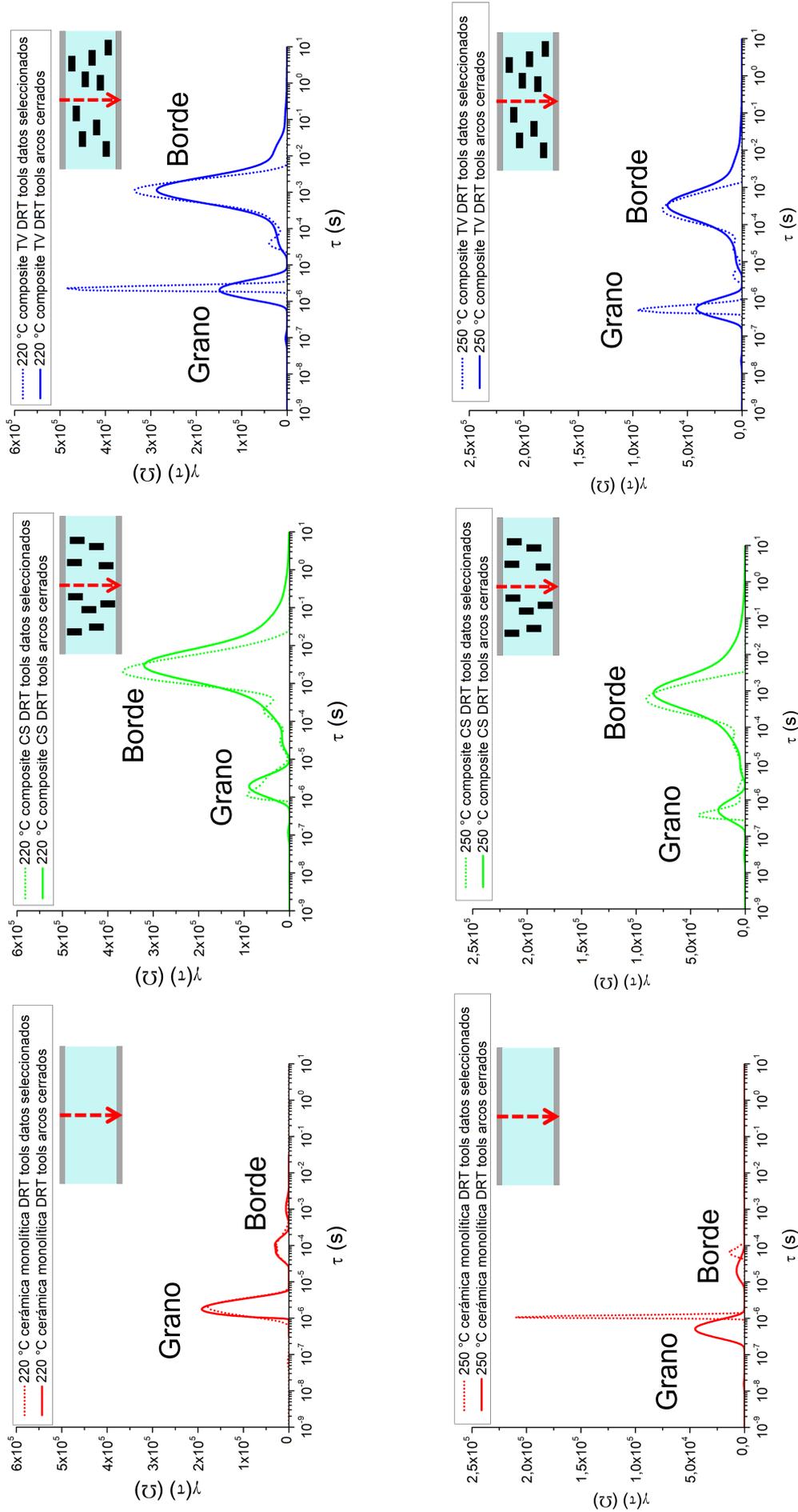


Figura 3.10: Diagramas de distribución de tiempos de relajación a 220 °C (arriba) y 250 °C (abajo). En rojo, la cerámica 8YCSZ, en verde el composite cerámica-grafeno en configuración CS, 8YCSZ IrGO CS, y en azul el composite cerámica-grafeno en configuración TV, 8YCSZ IrGO TV.

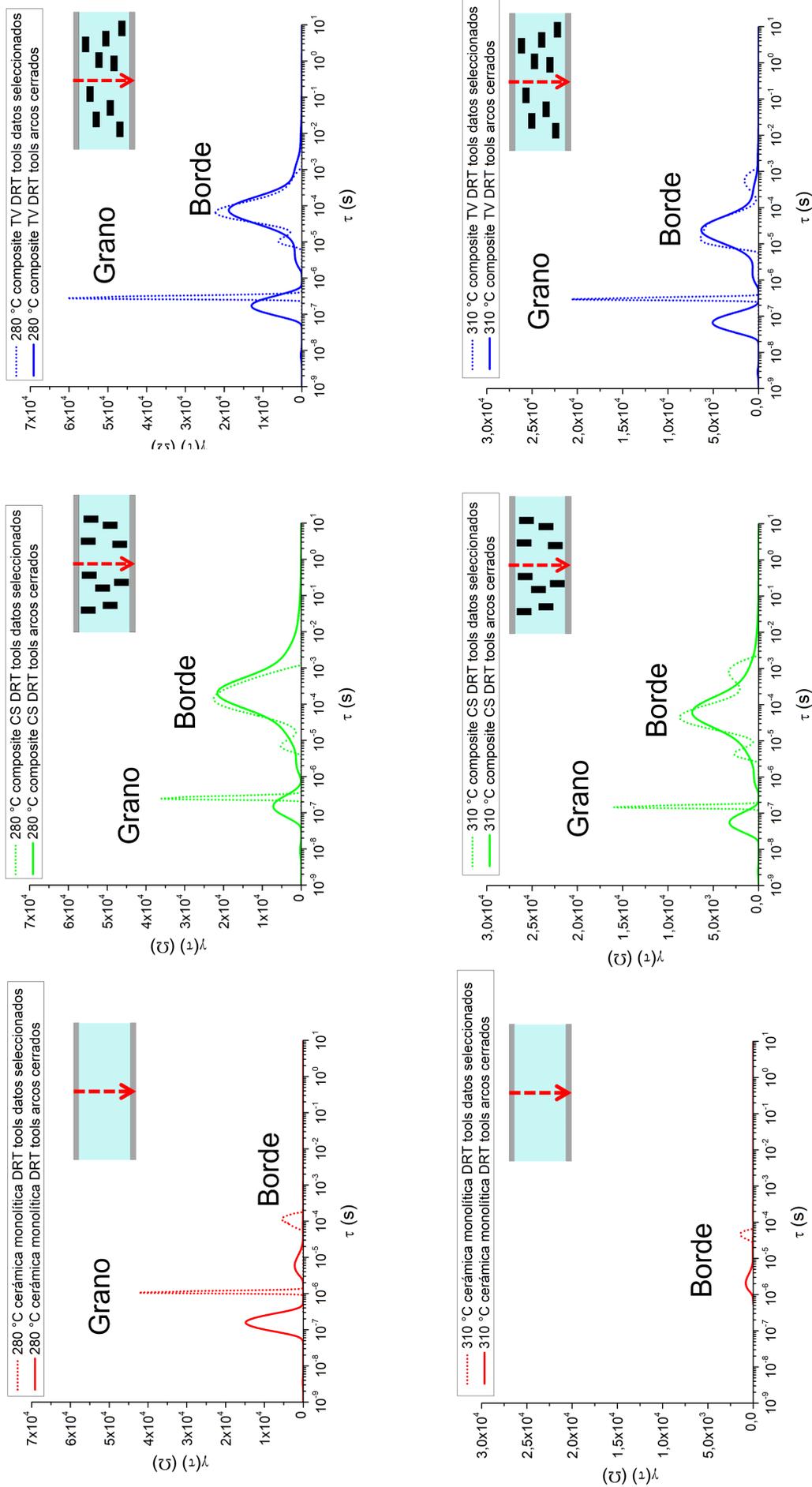


Figura 3.11: Diagramas de distribución de tiempos de relajación a 280 °C (arriba) y 310 °C (abajo). En rojo, la cerámica 8YCSZ, en verde el composite cerámica-grafeno en configuración CS, 8YCSZ IrGO CS, y en azul el composite cerámica-grafeno en configuración TV, 8YCSZ IrGO TV. Para la cerámica 8YCSZ a 310 °C, solo se presenta la distribución de tiempos de relajación para los datos de impedancia correspondientes al borde de grano dado que, como ya se ha comentado, se pierde la contribución del arco del grano por limitaciones del montaje.

T (°C)	Grano, $\tau \cdot 10^{-6}$ (s)		
	Cerámica	Composite CS	Composite TV
220	2,02	1,91	2,06
250	0,51	0,52	0,56
280	0,16	0,15	0,17
310	—	0,06	0,07

Tabla 3.10: Tiempos de relajación para la conductividad a través del grano para la cerámica monolítica 8YCSZ, y los composites cerámica-grafeno en configuración CS y TV, 8YCSZ 1rGO CS y 8YCSZ 1rGO TV, respectivamente, obtenidos mediante el software DRT tools.

T (°C)	Borde de grano, $\tau \cdot 10^{-3}$ (s)		
	Cerámica	Composite CS	Composite TV
220	0,08	2,98	1,15
250	0,02	0,87	0,33
280	0,01	0,21	0,07
310	0,002	0,06	0,02

Tabla 3.11: Tiempos de relajación para la conductividad a través del borde de grano para la cerámica monolítica 8YCSZ, y los composites cerámica-grafeno en configuración CS y TV, 8YCSZ 1rGO CS y 8YCSZ 1rGO TV, respectivamente, obtenidos mediante el software DRT tools.

En los diagramas de DRT tools presentados en las figuras 3.10 y 3.11 se puede observar que los picos se ensanchan y disminuyen sus alturas al cerrar los arcos. La amplitud de la señal para cada tiempo de relajación específico está correlacionada con la contribución relativa de ese proceso a la conductividad total de la muestra. Además, se eliminan algunos picos del diagrama correspondiente a los arcos abiertos. Estos últimos son picos artefactos, que no se corresponden con ningún proceso físico, y pueden llevar a confusión [33].

Las tablas 3.10 y 3.11 presentan los tiempos de relajación obtenidos para la conductividad a través del grano y del borde de grano, respectivamente, obtenidos a partir de los espectros de DRT tools en línea continua. De nuevo, se puede comprobar que, a medida que aumenta la temperatura, los tiempos de relajación disminuyen, es decir, los iones responden con mayor velocidad.

Se puede comprobar que los tiempos calculados mediante los diagramas de Bode y los diagramas de DRT tools se asemejan bastante (ver tablas 3.8 y 3.9), y sin embargo pueden llegar a diferir hasta en un orden de magnitud de los tiempos obtenidos mediante los diagramas de Nyquist y circuitos equivalentes (ver tablas 3.6 y 3.7). Por lo tanto, se puede concluir que estos dos formalismos (diagramas de Bode y DRT) son los que se

deben emplear a la hora de calcular tiempos de relajación en este trabajo. Para la primera aproximación mediante diagramas de Nyquist y circuitos equivalentes, se ha optado por calcular τ mediante la expresión $\tau = R \cdot CPE$, donde $C = CPE$, y probablemente esta no sea la más adecuada. Otros autores, como D. Marinha y M. Belmonte [27], optan por emplear la expresión $C = (R^{1-n} \cdot CPE)^{1/n}$ para calcular la capacidad ((1.19)). Sin embargo, empleando esta expresión para este trabajo, se obtienen valores que se diferencian en varios órdenes de magnitud de los valores aportados por la bibliografía (ver tabla 3.1). Por ello, se ha descartado el uso de dicha expresión para el cálculo de las capacidades.

Se observa que en los diagramas DRT obtenidos aparecen únicamente dos señales, cada una correspondiente a un proceso de conducción en cada región, confirmando así la hipótesis planteada al comienzo de la sección, en la que se suponía que había un único proceso de conducción en cada región eléctricamente activa.

Finalmente, se presentan en la figura 3.12 los tiempos de relajación obtenidos mediante el software DRT tools en función de la temperatura.

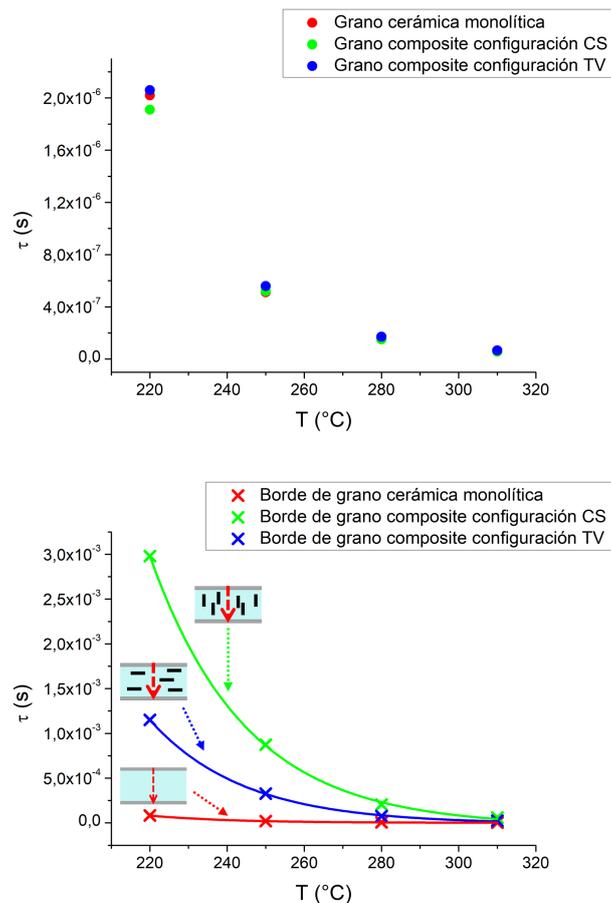


Figura 3.12: Tiempos de relajación obtenidos mediante DRT tools frente a temperatura. Arriba, para el proceso de conducción eléctrica a través de los granos. Abajo, para el proceso de conducción eléctrica a través de los bordes de grano.

Mediante esta comparación, se puede establecer el efecto del grafeno en los tiempos de relajación para la conductividad a través de de cada región eléctricamente activa del material, grano y borde de grano. Mientras que los tiempos de relajación son bastante similares para la conductividad a través del grano en todas las muestras estudiadas y, por tanto, parece que no esté afectando a los grano la presencia de las nanoláminas, en el borde de grano se aprecia un efecto notorio de las nanoláminas de grafeno en los tiempos de relajación, aumentándolos en ambos composites para bajas temperaturas. Se puede observar que el efecto es mayor para el composite en el que los iones circulan en la misma dirección del plano ab de las nanoláminas, en la configuración CS (ver figura 3.13). Esto podría deberse a que, en esta configuración, los iones de oxígeno que circulen por el borde cerámico en contacto con una nanolámina en su recorrido de un electrodo a otro, van a tener que recorrer más espacio próximo a ella. Esta zona cerámica, afectada por la presencia de estas nanoláminas (ver figura3.13, a la derecha, en amarillo), parece ralentizar el movimiento de los iones.

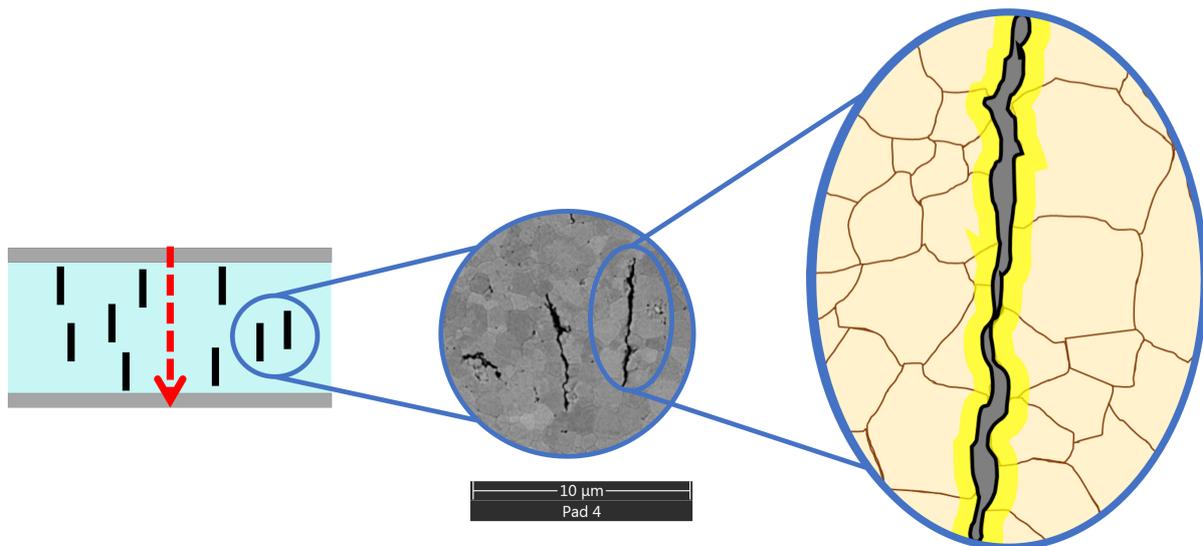


Figura 3.13: Imagen microscopía electrónica de barrido del composite cerámica-grafeno con un 1 % de nanoláminas de grafeno. En la imagen ampliada se pueden apreciar los granos, en escala de grises, mientras que en negro se presentan los huecos que dejan las nanoláminas de grafeno tras un proceso de revelado. En la segunda ampliación, a la derecha del todo, aparece marcada en amarillo la zona cerámica de los bordes de grano afectada por la presencia de las nanoláminas.

Esta ralentización de la conducción iónica a través del borde de grano debido a las nanoláminas de grafeno va cayendo con la temperatura, hasta que prácticamente se hace inapreciable a partir de 300 °C. Esto último podría deberse a que, a medida que aumenta la temperatura, los iones van adquiriendo la suficiente energía como para poder avanzar a través de la zona cerámica afectada sin disminuir su frecuencia de paso.

Capítulo 4

Conclusiones y trabajos futuros

Tras la discusión de los resultados obtenidos, se puede concluir que:

- Se ha llevado a cabo la correcta identificación de los arcos de los espectros de impedancia representados mediante diagramas de Nyquist con los procesos de conducción a través de las regiones eléctricamente activas, grano y borde de grano.
- El proceso de conducción que tiene lugar a través de ambas regiones es mayoritariamente iónico, según los valores de la E_{act} obtenidos, que rondan en torno a los 0,9 eV y 1 eV. Quizás presenten una muy leve contribución de conductividad electrónica, debido a que estas energías son algo bajas en comparación con las aportadas por la bibliografía.
- En la cerámica monolítica hay mayor conductividad a través del borde de grano que a través del interior del grano, mientras que en los composites la conductividad por el borde de grano es más baja. Esto puede estar debido al hecho de que las nanoláminas de grafeno, que no conducen iones, se dispongan en las juntas de grano de la cerámica.
- Mediante el análisis de los tiempos característicos de los procesos de conducción se comprueba que, en principio, no hay convolución de procesos en ninguna de las regiones de las muestras estudiadas, en contra de lo que sugerían algunos autores.
- De las tres aproximaciones empleadas, a partir de los análisis mediante diagramas de Bode y las distribuciones de tiempos de relajación se obtienen resultados muy similares, en comparación con los proporcionados por la aproximación de diagramas de Nyquist, que difieren hasta en un orden de magnitud. Habría que ahondar más en las posibles causas de esta diferencia tan llamativa.

- Las nanoláminas de grafeno no alteran la movilidad de los iones óxido a través del interior del grano para ninguna de las muestras, dado que los tiempos de relajación obtenidos son muy similares en las tres.
- La movilidad de los iones óxido en los bordes de grano próximos a las nanoláminas de grafeno en los composites se ve reducida para temperaturas inferiores a 300 °C. Esto se deduce del hecho de que los tiempos de relajación de los procesos de conducción a través de esta región son mayores que en la cerámica monolítica. Para temperaturas a partir de los 300 °C, las nanoláminas dejan de tener un efecto relevante. Los iones adquieren suficiente energía, y las nanoláminas dejan de ralentizar su movimiento durante su recorrido a través de los bordes de grano de las zonas cerámicas afectadas.

Mediante futuros trabajos en los que se estudien muestras con distintos contenidos de nanoláminas de grafeno, podría estudiarse cómo varían las contribuciones iónica y electrónica a la conductividad total en función de dicho contenido. Se podría comprobar si tiene lugar la aparición de nuevos picos en la distribución de tiempos de relajación, antes de llegar al límite de percolación eléctrica a través del electrolito. A partir de dicho límite, la conducción electrónica pasaría a ser mayoritaria debido a que la concentración de nanoláminas de grafeno es suficientemente alta.

El estudio de este tipo de compuestos abre un campo interesante que puede generar nuevas aplicaciones en el ámbito de las energías limpias.

Apéndice A

Elementos ideales de circuito en AC

En esta sección, se establecerá la relación entre los fasores de corriente y voltaje para una resistencia y un condensador. De esta manera, se obtendrá la expresión de la impedancia correspondiente a cada uno de estos elementos, tal como se ha definido anteriormente en la ecuación (1.10).

Relación V-I para una resistencia

Utilizando una corriente alterna como la de la expresión (1.2), se tiene que el voltaje entre los terminales de la resistencia es:

$$V_R(t) = RI_0 \cos(\omega t + \phi_2), \quad (\text{A.1})$$

que en representación fasorial, haciendo uso de las expresiones (1.7) y (1.9), queda como:

$$\mathbf{V}_R = R\mathbf{I}_R. \quad (\text{A.2})$$

Por lo que la constante de proporcionalidad, en este caso real, es $Z_R = R$. Ambas señales, intensidad y voltaje, están en fase dado que no posee componente imaginaria. Esto es cierto para todas las frecuencias. En la figura A.1 se presenta representación esquemática de una resistencia en AC:



Figura A.1: Representación esquemática de una resistencia en AC.

Relación V-I para un condensador

A continuación, se presenta la relación entre los fasores de corriente y voltaje para una condensador. El voltaje viene dado por la expresión (1.1):

$$I_C(t) = C \frac{dV_C(t)}{dt} = -\omega V_m C \sin(\omega t + \phi_1) = -\omega C V_m \cos(\omega t + \phi_1 - 90^\circ), \quad (\text{A.3})$$

y usando que $e^{-j90^\circ} = \cos(-90^\circ) + j \sin(-90^\circ) = -j$, se tiene que:

$$I_C(t) = -\omega C V_m \Re\left(e^{j(\omega t + \phi_1 - 90^\circ)}\right) = j\omega C V_m \Re\left(e^{j\omega t} e^{j\phi_1}\right), \quad (\text{A.4})$$

que en forma fasorial, haciendo uso de las expresiones (1.7) y (1.9) queda como:

$$\mathbf{I}_C = j\omega C \mathbf{V}_C. \quad (\text{A.5})$$

Poniendo (A.5) como \mathbf{V}_C en función de \mathbf{I}_C , se obtiene finalmente que:

$$\mathbf{V}_C = \frac{\mathbf{I}_C}{j\omega C} = -j \frac{\mathbf{I}_C}{\omega C}, \quad (\text{A.6})$$

de donde se deduce que la constante de proporcionalidad compleja entre los fasores de voltaje e intensidad es $Z_C = 1/(j\omega C) = -j/(\omega C)$. El desfase entre ambas señales es de 90° , pues solo posee parte imaginaria negativa. Una representación esquemática de un condensador en AC es el que se presenta a continuación en la figura A.2:

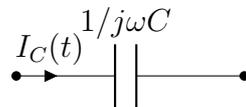


Figura A.2: Representación esquemática de un condensador en AC.

Se puede concluir que ambas expresiones, (A.2) y (A.6), tienen la forma $\mathbf{V} = Z\mathbf{I}$, donde Z es la impedancia del elemento de circuito, que se mide en ohmios (Ω). A la parte real se le conoce por el nombre de resistencia, mientras que a la parte imaginaria se le conoce por el nombre de reactancia. Es importante saber que una impedancia no es un fasor. No todos los números complejos son fasores: los fasores son números complejos que representan el coeficiente que acompaña a $e^{j\omega t}$, y por tanto no contienen información

sobre la componente temporal. En la tabla A.1 se resumen los valores de las impedancias y reactancias [21, §9.4][22].

Elemento de circuito	Impedancia	Reactancia
Resistencia	R	-
Inductor	$j\omega L$	ωL
Condensador	$-j/(\omega C)$	$-1/(\omega C)$

Tabla A.1: Impedancias y reactancias de una resistencia, un inductor y un condensador.

Apéndice B

Elementos ideales de circuito en DC

Se abordan los elementos de circuito en el caso en el que todas las fuentes del circuito sean constantes. Se limita el estudio a los resistores y condensadores, que son los únicos elementos de circuito requeridos en el contexto de este trabajo. Es importante tener presente que estos componentes se consideran ideales, no reales. Son simplificaciones idealizadas útiles para describir la realidad, no de forma exacta, pero si de forma conveniente.

Resistencias en circuitos en DC

Como ya se ha comentado, por la Ley de Ohm, el voltaje de una resistencia en DC es:

$$V = IR. \tag{B.1}$$

Las resistencias pueden estar colocadas en serie o en paralelo. Para los análisis de circuitos se emplean las leyes de corrientes y tensiones de Kirchhoff (KCL y KVL, respectivamente) y la Ley de Ohm, (1.3).

Un circuito de resistencias en serie se representa esquemáticamente como se muestra en la figura B.1:

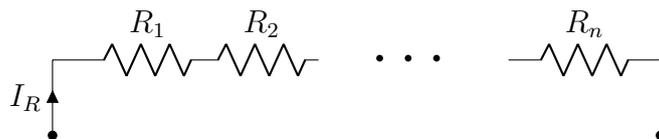


Figura B.1: Circuito esquemático de resistencias en serie.

donde cada resistencia R_i presenta un voltaje V_i entre sus extremos. La corriente que

fluye a través de ellas es la misma para todas: I_R . Aplicando KVL, se tiene que el voltaje total V_T es:

$$V_T = \sum_{i=1}^n V_i, \quad (\text{B.2})$$

y usando (1.3) se obtiene:

$$V_T = \sum_{i=1}^n I_R R_i = I_R \sum_{i=1}^n R_i, \quad (\text{B.3})$$

por lo que la resistencia equivalente R_{eq} es:

$$R_{eq} = \frac{V_T}{I_R} = \sum_{i=1}^n R_i. \quad (\text{B.4})$$

A continuación se muestra en la figura B.2 un esquema de un circuito de resistencias dispuestas en paralelo [20, §2.2]:

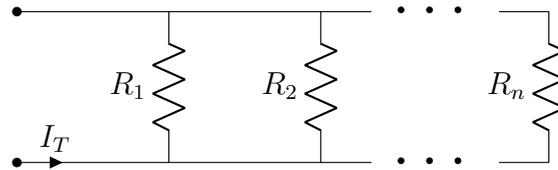


Figura B.2: Circuito esquemático de resistencias en paralelo.

Entre los extremos del abierto hay una tensión V_T , que es la misma que la tensión entre los extremos de cada resistencia, es decir:

$$V_1 = V_2 = \dots = V_n = V_T. \quad (\text{B.5})$$

A través de cada resistencia R_i circula una intensidad I_i , de manera que:

$$I_i = \frac{V_T}{R_i}. \quad (\text{B.6})$$

Aplicando KCL sucesivamente, se tiene que:

$$I_T = \sum_{i=1}^n I_i. \quad (\text{B.7})$$

Sustituyendo la expresión B.6 en (B.7):

$$I_T = \sum_{i=1}^n \frac{V_T}{R_i} = V_T \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i} \right), \quad (\text{B.8})$$

y pasando V_T a la izquierda de la igualdad dividiendo a I_T :

$$\frac{I_T}{V_T} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i}, \quad (\text{B.9})$$

por lo que finalmente se tiene que la resistencia equivalente es:

$$\frac{1}{R_{eq}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i}; \quad R_{eq} = \frac{\prod_{i=1}^n R_i}{\sum_{i=1}^n \left(\prod_{j \neq i, j=1, \dots, n} R_j \right)}. \quad (\text{B.10})$$

Condensadores en circuitos en DC

El dispositivo más común para almacenamiento de carga es el condensador de placas paralelas. Se trata de un elemento de circuito formado por dos placas conductoras enfrentadas y separadas por un material dieléctrico. La fuente le transfiere carga a las placas, creándose una diferencia de potencial entre ambas:

$$q = CV, \quad (\text{B.11})$$

donde C es la capacidad en faradios (F), q es la carga acumulada en coulombios (C), y V es el voltaje medido entre ambas placas en voltios (V). El valor de C dependerá de la geometría del condensador y de la constante dieléctrica del material que separa los conductores. Viene dado por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\varepsilon A}{d}, \quad (\text{B.12})$$

donde ε es la constante dieléctrica absoluta del material (que equivale a $\varepsilon_0 \varepsilon_r$, con ε_0 la constante dieléctrica del vacío y ε_r la constante dieléctrica relativa, que dependerá de las propiedades físicas del material) en faradios partido por metros (F/m), A es la superficie de las placas en metros cuadrados (m^2), y d es el grosor del material dieléctrico, o lo que es lo mismo, la distancia entre ambas placas, en metros (m).

En DC, un condensador funciona como un circuito abierto. Se procede a analizar ahora los circuitos de condensadores en serie y en paralelo de la misma manera que se ha hecho

con los resistores.

Sea un circuito de condensadores en serie como el de la figura B.3:

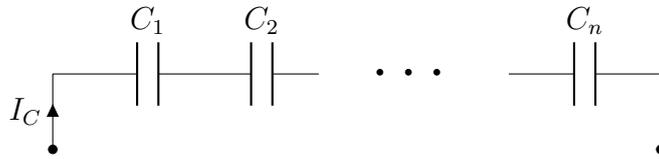


Figura B.3: Circuito esquemático de condensadores en serie.

Entre los extremos del abierto hay una tensión V_T , que por KVL será la suma de los V_i que hay en cada condensador. Así:

$$V_T = \sum_{i=1}^n V_i = \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{C_i}. \quad (\text{B.13})$$

Como la corriente que circula es la misma para todos ellos, la carga acumulada será también la misma para cada condensador:

$$q_1 = q_2 = \dots = q_n = q, \quad (\text{B.14})$$

por lo que:

$$V_T = \sum_{i=1}^n \frac{q}{C_i} = q \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \right). \quad (\text{B.15})$$

La capacidad equivalente será entonces:

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{V_T}{q} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i}; \quad C_{eq} = \frac{\prod_{i=1}^n C_i}{\sum_{i=1}^n \left(\prod_{j \neq i, j=1, \dots, n} C_j \right)}. \quad (\text{B.16})$$

Sea ahora un circuito de condensadores en paralelo como el de la figura B.4:

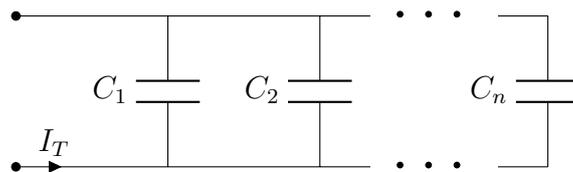


Figura B.4: Circuito esquemático de condensadores en paralelo.

El voltaje entre las placas de los condensadores es el mismo para todos, $V_i = V_T$, por

estar conectados en paralelo. La carga total del circuito será entonces la suma de las cargas individuales:

$$q = \sum_{i=1}^n q_i. \quad (\text{B.17})$$

Sustituyendo la expresión (B.11), se obtiene:

$$q = \sum_{i=1}^n C_i V_i = V_T \sum_{i=1}^n C_i = C V_T, \quad (\text{B.18})$$

obteniéndose así la expresión de la capacidad equivalente del circuito [20, §2.2] [39]:

$$C_{eq} = \sum_{i=1}^n C_i. \quad (\text{B.19})$$

Bibliografía

- [1] J. Rosero *et al.* «Fuentes de generación de energía eléctrica convencional y renovable a nivel mundial.» En: *Revista Politécnica* 32.2 (2013), págs. 1-13.
- [2] G. A. Abarzúa Riquelme. «Desarrollo de un prototipo de stack de celda de combustible de óxido sólido.» Tesis doct. Chile: Universidad de Concepción, 2022.
- [3] R. Mayén-Mondragón. «Celdas de combustible de Óxido Sólido... ¿Una de las soluciones al problema energético?.» En: *Ide@s CONCYTEG* 72.6 (2011), págs. 647-661.
- [4] A. Martínez, A. Garritz y L. Gasque. *Química universitaria*. Prentice Hall, 2005.
- [5] U. Bossel. «Rapid Startup SOFC Modules.» En: *Energy Procedia* 28 (2012), págs. 48-56.
- [6] J. Alvarado-Flores y L. Ávalos-Rodríguez. «Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).» En: *Revista Mexicana de Física* 59.1 (2013), págs. 66-87.
- [7] A. C. Nascimento y N. D. S. Mohallem. «Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido.» En: *Cerâmica* 55 (2009), págs. 46-52.
- [8] V. B. Vert Belenguer. «Electrodos avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs).» Tesis doct. España: Universitat Politècnica de València, 2011.
- [9] A. Ghosh *et al.* «Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study.» En: *Materials Letters* 60.9-10 (2006), págs. 1170-1173.
- [10] H. Hayashi *et al.* «Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents.» En: *Solid state ionics* 176.5-6 (2005), págs. 613-619.
- [11] S. Tekeli y M. Gürü. «Microstructural design and high temperature tensile deformation behaviour of 8 mol% yttria stabilized cubic zirconia (8YCSZ) with SiO_2 additions.» En: *Ceramics International* 34 (2008), págs. 137-140.

- [12] C. Gautam *et al.* «Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications.» En: *Dalton transactions* 45.48 (2016), págs. 19194-19215.
- [13] M. C. Aragón-Duarte *et al.* «Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging.» En: *Ceramics International* 43.5 (2017), págs. 3931-3939.
- [14] A. Gallardo López. «Orden y desorden de defectos puntuales y su influencia en las propiedades mecánicas del sistema $Y_2O_3-ZrO_2$.» Tesis doct. España: Universidad de Sevilla, 1999.
- [15] J. R. Kelly e I. Denry. «Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview.» En: *Dental materials* 24.3 (2008), págs. 289-298.
- [16] C. Piconi y G. Maccauro. «Zirconia as a ceramic biomaterial.» En: *Biomaterials* 20.1 (1999), págs. 1-25.
- [17] E. Caproni. «Electrólitos sólidos cerâmicos à base de óxido de zircônio para a detecção de oxigênio.» Tesis doct. Brasil: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2007.
- [18] C. Muñoz-Ferreiro *et al.* «Unravelling the optimization of few-layer graphene crystallinity and electrical conductivity in ceramic composites by Raman spectroscopy.» En: *Journal of the European Ceramic Society* 41.16 (2021), págs. 290-298.
- [19] D. Pérez. «Materiales conductores mixtos para pilas de combustible de óxidos sólidos.» En: *Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), DIFUSION ICV* (2014), págs. 1-6.
- [20] X. Yuan, C. Song y H. Wang JiuJun Zhang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and applications.* Springer, 2010.
- [21] J.W. Nilsson y S.A. Riedel. *Electric Circuits.* Pearson Education, 2015.
- [22] A. Ramos Reyes. *Tema 5, lección 8: Resolución de circuitos de corriente alterna mediante fasores. Concepto de impedancia.* Apuntes de la asignatura Electromagnetismo de la Universidad de Sevilla, 2020.
- [23] V.F. Lvovich. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena.* John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [24] J.R. Macdonald y E. Barsoukov. *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications.* John Wiley & Sons, Inc., 2005.

- [25] S. Dierickx, A. Weber y E. Ivers-Tiffée. «How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells.» En: *Electrochimica Acta* 355 (2020), pág. 136764.
- [26] Rajeswari K. *et al.* «Studies on ionic conductivity of stabilized zirconia ceramics (8YSZ) densified through conventional and non-conventional sintering methodologies». En: *Ceramics International* 37.8 (2011), págs. 3557-3564.
- [27] D. Marinha y M. Belmonte. «Mixed-ionic and electronic conduction and stability of YSZ-graphene composites». En: *Journal of the European Ceramic Society* 39.2-3 (2019), págs. 389-395.
- [28] T. Hei Wan *et al.* «Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRT-tools.» En: *Electrochimica Acta* 184 (2015), págs. 483-499.
- [29] C. Muñoz-Ferreiro *et al.* «Microstructure, interfaces and properties of 3YTZP ceramic composites with 10 and 20 vol% different graphene-based nanostructures as fillers.» En: *Journal of Alloys and Compounds* 777 (2019), págs. 213-224.
- [30] Á. Gallardo-López *et al.* «Spark Plasma Sintered Zirconia Ceramic Composites with Graphene-Based Nanostructures». En: *Ceramics* 1.1 (2018), págs. 153-164.
- [31] D. Loveday, P. Peterson y B. Rodgers. «Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy.» En: *JCT coatings tech* 8 (2004), págs. 46-52.
- [32] C. Lenser y N.H. Menzler. «Impedance characterization of supported oxygen ion conducting electrolytes.» En: *Solid State Ionics* 334 (2019), págs. 70-81.
- [33] M. Alberro Astarbe. «Espectroscopía de impedancia electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).» Tesis doct. España: Universidad del País Vasco, 2017.
- [34] B. A. Boukamp. «Distribution (function) of relaxation times, successor to complex nonlinear least squares analysis of electrochemical impedance spectroscopy?» En: *Journal of Physics: Energy* 2.4 (2020), pág. 042001.

- [35] A.B. Samui *et al.* «Synthesis of nanocrystalline 8YSZ powder for sintering SOFC material using green solvents and dendrimer route.» En: *Advanced Powder Technology* 27.5 (2016), págs. 1879-1884.
- [36] Tsung-Her Yeh y Chen-Chia Chou. «Doping effect and vacancy formation on ionic conductivity of zirconia ceramics.» En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69.2 (2008), págs. 386-392.
- [37] A. Morales-Rodríguez *et al.* «Ageing-resistant zirconia/graphene-based nanostructures composites for use as biomaterials». En: *Journal of the European Ceramic Society* 42.4 (2022), págs. 1784-1795.
- [38] A. Glukharev y V. Konakov. «Synthesis and Properties of Zirconia-Graphene Composite Ceramics: A Brief Review.» En: *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE* 56.1 (2018), págs. 124-138.
- [39] S.J. Ling, J. Sanny y W. Moebis. *Física Universitaria. Volumen 2*. OpenStax, 2021.