

DESARROLLO DE UN FOSFATO SILICOALUMINOSO (SAPO-11). PARTE 1: MÉTODOS DE SÍNTESIS

María Janeth Pereira^{1*}, Rosa María Rodríguez², Delia Gutiérrez-Campos³, Valeria López³

1: Dpto. de Tecnología de Materiales, Instituto Universitario de Tecnología – Región Capital. Caracas, Venezuela.

2: Dpto. de Química, Universidad Metropolitana. Caracas, Venezuela.

3: Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.

* E-mail: janeth_pereira@yahoo.com

Recibido: 01-May-2007; Revisado: 08-Sep-2008; Aceptado: 03-Nov-2008

Publicado On-Line: 27-Ene-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Se busca establecer una metodología para la síntesis de un compuesto fosfato silicoaluminoso, el cual podría encontrar aplicación como electrolito sólido en celdas de combustible. Para alcanzar el objetivo propuesto, se evaluaron tres procesos diferentes de síntesis: (a) proceso hidrotérmico, (b) reacción en fase sólida y (c) vía húmeda. Se emplearon como precursores sílice, gel de sílice, ácido fosfórico, pentóxido de fósforo, fosfato de amonio monobásico, alúmina y gibbsita. Los polvos obtenidos se conformaron por prensado uniaxial, y se sinterizaron en atmósfera oxidante. La caracterización se llevó a cabo por diferentes métodos: DRX, BET y MEB. Los resultados obtenidos evidenciaron la coexistencia de varias fases: silicoaluminosas, fosfato silicoaluminosas y silicofosfatos. Por otra parte, se observó que la reacción no fue completa durante la sinterización en fase sólida. La investigación evidenció que el proceso de síntesis hidrotérmica es el más idóneo para la obtención de un fosfato silicoaluminoso en pro al conformado de dispositivos con una función de electrolito sólido.

Palabras Claves: Síntesis hidrotérmica, Sapo-11, Fosfato silicoaluminoso

Abstract

The main object in the present work is to develop a procedure for the synthesis of an aluminumsilico phosphate compound that could be used as a solid electrolyte in fuel cells. During the synthesis, three different procedures were evaluated: (a) hydrothermal processing, (b) solid-state reaction and (c) humid route. Precursors used were silica, silica gel, phosphoric acid, phosphorous pentoxide, phosphate of monobasic ammonium, alumina and gibbsite. Synthesized powders were prepared as pellets in a uniaxial press and then, they were subjected to thermal treatment in oxidant atmosphere. Materials obtained were characterized by XRD, BET and SEM. Results showed presence of several phases like silicoaluminun, aluminumsilicophosphate and silicophosphate. Incomplete reaction during solid-state sintering was detected. It was determined that hydrothermal processing was the optimum procedure to obtain an aluminumsilicophosphate compound that could be applied as fuel cell device.

Keywords: Hydrothermal synthesis, Sapo-11, Aluminumsilico phosphate

1. INTRODUCCION

Los materiales con estructura tipo zeolita, como los Aluminofosfatos (ALPO) y Silicoaluminofosfatos (SAPO's), tienen amplias aplicaciones industriales tales como: tamices moleculares, catalizadores y absorbentes. Esto ocurre porque los compuestos tienen estructura tridimensional de redes cuyos canales, de diferentes dimensiones, pueden cargarse eléctricamente. De esta forma, se puede favorecer la conducción iónica y los procesos catalíticos [1].

En los últimos años se ha presentado un gran interés por el estudio de electrolitos sólidos utilizados en las

celdas de combustible [2-4] de óxido sólido (SOFC). Estos electrolitos se caracterizan por permitir el paso de átomos cargados eléctricamente a través de su estructura. De esta forma, se genera un transporte de cargas o corriente eléctrica donde los portadores son iones O^{2-} . Esta propiedad le confiere gran importancia como componente de celdas de combustible [5,6].

Actualmente existen electrolitos sólidos que logran una excelente conducción iónica a temperaturas intermedias o bajas, como los compuestos no estequiométricos basados en zirconio, itrio, cerio,

gadolinio o samario, entre otros. Sin embargo, estos resultan muy costosos debido a la gran relación precio/peso [7-11].

En tal sentido, se desea obtener materiales con excelentes propiedades de conducción iónica a temperaturas intermedias (< 600°C), que pudiesen competir a futuro con los electrolitos comúnmente utilizados (> 600°C). Otra meta relevante consiste en sintetizar este tipo de material a partir de precursores de grado no reactivo a fin de reducir costos. Dentro de esos nuevos compuestos se reportan por ejemplo los piroxenos y los fosfato silicoaluminosos (SAPO, SAPO-11) entre otros [12,13].

Aunque muchos autores han trabajado en la síntesis de estos materiales, el proceso es complejo porque las propiedades finales dependen del tipo de estructura obtenida y las metodologías no siempre son reproducibles [14-19]. Por otra parte, Krumpelt *et al.* [20] establece la posibilidad de utilizar estructuras abiertas del tipo ALPO y SAPO como electrolito sólido para temperaturas intermedias (600-800°C). En el mismo estudio se indica que estos compuestos exhiben niveles de conductividad similares a los reportados para electrolitos que funcionan a temperaturas de 1000°C.

Generalmente, las estructuras tipo SAPO son aniónicas. Durante la síntesis del SAPO-11, se intenta introducir átomos de Si que sustituyan las posiciones de P y parte de los átomos (Al + P). De esta forma, se puede promover la formación de defectos puntuales dentro del material (formación de fuertes sitios básicos) que permitan la conducción aniónica. Adicionalmente, se ha descrito la utilización de agentes direccionales que faciliten la cristalización del producto siendo éstos, compuestos orgánicos, como las aminas [21,22].

El presente trabajo constituye la primera etapa de un estudio a ejecutarse en dos fases. Tal como se indicó al inicio, la primera fase refleja los diferentes métodos de síntesis para la obtención de un compuesto tipo SAPO-11. La segunda parte contemplaría la evaluación de estos materiales con miras a su posible aplicación como electrolito sólido de una SOFC.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El proceso experimental involucró las siguientes etapas: Síntesis, Conformado y Caracterización. Se realizaron cuatro métodos de síntesis, dos de ellos

por reacción en estado sólido, donde se variaron los tipos de precursores y las temperaturas. Otra técnica de síntesis utilizada fue la reacción por vía húmeda. Finalmente, la última metodología de síntesis se llevó a cabo bajo condiciones hidrotérmicas. Una vez obtenidos los polvos, se procedió al conformado por medio del prensado uniaxial en seco. Se obtuvieron pastillas de 2,5 x 2,5 x 0,3 cm, las cuales fueron posteriormente sometidas a un tratamiento térmico para su sinterización. Por último, se realizó la caracterización de cada uno de los polvos conformados. A continuación se detallan cada una de las etapas del procedimiento experimental.

2.1 Síntesis por reacciones sólido-sólido

Se realizaron dos técnicas de síntesis por reacción sólido-sólido. En la primera, se utilizaron precursores similares a los empleados por Krumpelt *et al.* [20]: óxido de silicio (MOLVILDEN), alúmina (SIGMA ALDRICH 11028, 98%), fosfato de amonio monobásico (E. MERCK DARMSTADT (Art 1126) 95%) y pentóxido de fósforo (RIEDEL – DEHAEN Seezel D – 3016 98%), siguiendo el procedimiento establecido en la referencia en cuestión [20]. Esta metodología de síntesis se identificó como SSiO.

La segunda técnica se ejecutó de igual forma que la primera, con la diferencia de en ésta, se empleó sílica gel como precursor de silicio. Esta segunda síntesis se identificó como SSG. En la Tabla 1 se presentan las cantidades (en porcentaje) usadas tanto para SSiO como para SSG.

Tabla 1. Cantidades estequiométricas de precursores empleadas en las síntesis 1 (SSiO) y síntesis 2 (SSG)

<i>Precursores</i>	<i>Cantidad</i>
Alúmina (Al ₂ O ₃)	11,3
Sílice (SiO ₂) / Silica gel	26,7
Fosfato de amonio monobásico (NH ₄)H ₂ PO ₄	38,3
Pentóxido de fósforo (P ₂ O ₅)	23,7

2.2 Síntesis por Vía Húmeda

La tercera técnica se llevó a cabo siguiendo el procedimiento desarrollado por Nakayama *et al.* [23]. El compuesto fue obtenido mediante el calentamiento y mezcla de sílica gel (BEAKER Analyzed Reagent 99% (60 – 200 Mesh)), gibbsita (Grado comercial, venezolana), y ácido fosfórico (SIGMA CHEMICAL CO 85%), en una relación molar de 3:1:12 respectivamente. La síntesis se identificó

como SiAl. Las relaciones y porcentajes utilizados se pueden observar en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Relaciones molares de los precursores utilizados en la síntesis 3 (SiAl) [23]

Relaciones molares de los precursores	Cantidades molares
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$	Si/Al: 1,5
$\frac{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{H}_3\text{PO}_4}$	$\frac{\text{Si} + \text{Al}}{\text{P}}$: $\frac{1}{3}$

Tabla 3. Cantidades estequiométricas de la síntesis 3 (SiAl)

Precursores	Cantidad (%)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	11,6
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	13,4
H_3PO_4 (85%)	75,0

2.3 Síntesis Hidrotérmica

Se emplearon agentes direccionales orgánicos para facilitar la cristalización del producto. Se utilizó dietilamina ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) como agente direccionante y se siguió el procedimiento desarrollado por Wang *et al.* [21]. En la Tabla 4 se presentan las cantidades en porcentaje que fueron añadidas de cada uno de los óxidos precursores para la síntesis del SAPO-11. Esta síntesis se identificó como HiDa.

Tabla 4. Cantidades estequiométricas de la síntesis HiDa

Precursores	Cantidad (%)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	12,5
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,2
H_3PO_4	17,3
$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	9,4
H_2O	57,6

2.4 Conformado de los Polvos y Sinterización

Una vez sintetizados y calcinados los polvos de fosfato silicoaluminoso, se procedió a la preparación de pastillas prensadas, de 3 g cada una. El prensado se realizó en una prensa hidráulica uniaxial FORNEY N°49190 modelo *FI-0021* con una capacidad de 120 Ton y con apreciación de 0,5 Ton. Para el prensado de las pastillas se aplicó una precarga de 5 Ton durante 40 segundos, momento en el cual se aumentó la carga hasta llegar a una presión óptima,

donde no se observasen defectos (25 Ton), y se mantuvo durante un período de 1 minuto. Las muestras conformadas fueron sometidas a un tratamiento térmico, el cual se realizó en un horno eléctrico, con controlador, en atmósfera oxidante. La velocidad de calentamiento fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta llegar a una temperatura de 1000°C , la cual se mantuvo durante 24 h. El enfriamiento de las piezas se efectuó dentro del horno.

2.5 Caracterización de los Polvos Obtenidos

Se realizaron ensayos de Difracción de Rayos-X con la finalidad de determinar las fases cristalinas presentes en los polvos tratados térmicamente. También se llevó a cabo la medición del área superficial específica por medio del método BET (Brunauer, Emmet y Teller). La morfología de los polvos y de las pastillas fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB). A continuación se reportan detalles de las técnicas llevadas a cabo para el estudio de los polvos de fosfato silicoaluminoso obtenidas.

2.5.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

El ensayo de difracción de rayos-X se realizó con una radiación $\text{K}\alpha$ del Cu, $\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$. Por medio de este ensayo se identificaron las fases presentes en los polvos. La identificación de fases fue realizada por comparación con las fichas asociadas al programa de computación PDF-WIN.

2.5.2 Medición de la Superficie Específica

La medición del área superficial se llevó a cabo utilizando el método BET. El área superficial específica, se determinó por adsorción de nitrógeno a 77 K de un punto BET en un analizador acelerado MICROMETRISCS *ASAP-2000* (Accelerated Surface Porosimetry System). La desgasificación se efectuó a 250 y 350°C hasta alcanzar las condiciones de operación requeridas.

2.5.3 Caracterización Morfológica

El análisis morfológico de los polvos sinterizados se realizó por medio de un microscopio electrónico de barrido (PHILIPS *Vax RD*). Se analizaron muestras tanto de los polvos sinterizados, como de las pastillas con diferentes tratamientos térmicos de secado y sinterizado (300 , 550 , 863 y 1000°C). Las muestras fueron adheridas al portamuestra y recubiertas con platino por deposición (sputering) para proveerle conducción eléctrica. Finalmente, se ejecutó el análisis visual en el microscopio y se tomaron micrografías de las zonas más significativas con varios aumentos de 200, 500, 750,

1000 y 2000X de cada una de las muestras sintetizadas y sinterizadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Fases Presentes en los Polvos (DRX)

Los polvos obtenidos durante la síntesis, fueron tratados térmicamente, de acuerdo a las condiciones establecidas en la literatura a 300, 550, 863 y 1000°C [12,13,20,21,23]. Luego se caracterizaron por difracción de rayos-X.

En la Figura 1 se muestra el difractograma de la síntesis SSiO tratada a 1000°C, en un intervalo comprendido entre (2θ): 5-65°.

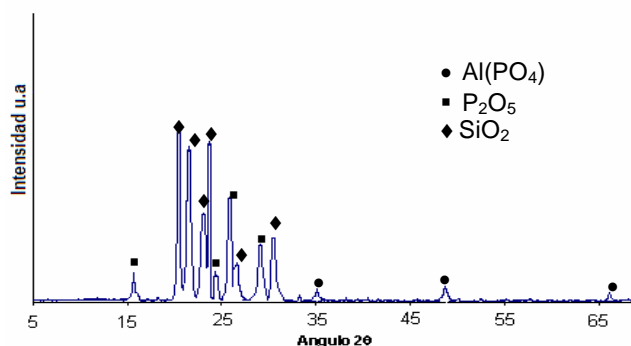


Figura 1. Patrón de DRX de la muestra de SSiO a 1000°C

La comparación con los patrones asociados al programa de computación PDF-WIN, permitió establecer la coexistencia de diversas fases cristalinas. Se observa la formación de una fase cristalina aluminofosfato, indicando que, posiblemente durante la síntesis, se produjo una mayor interacción entre el fósforo y el aluminio. También se identificaron picos característicos de algunos compuestos precursores (SiO₂, P₂O₅), lo cual pareciera indicar que la reacción no fue completa. La baja reactividad de la SiO₂ se podría justificar considerando, en primer lugar, su gran tamaño de partícula (200 μm) en comparación con el de la alúmina (3 μm) y, en segundo lugar, la alta energía de enlace del SiO. Esto definiría la presencia del pico representativo SiO₂ en fase tridimita.

El difractograma de la síntesis SSG se muestra en la Figura 2. El análisis del polvo a la temperatura de 863°C presenta varios picos característicos correspondientes al fosfato de amonio, alúmina y una fase cristalina de silicofosfato. Esto pareciera indicar que no hubo reacción completa entre los

precursores. A 1000°C se observa el pico correspondiente a la fase cristalina de un fosfato silicoaluminoso del tipo AlSi₂P₃O₁₂. Igualmente, en este caso, la reacción no fue completa, debido probablemente a que los mecanismos de síntesis no se llevaron a cabo en su totalidad probablemente, entre otros factores, por tiempo de tratamiento térmico insuficiente [20].

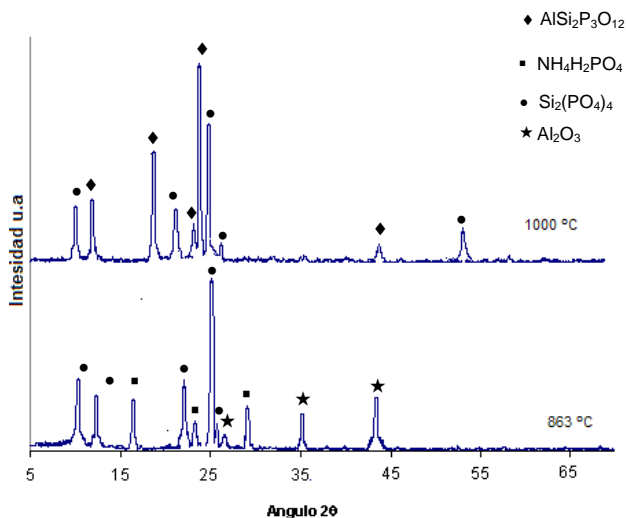


Figura 2 Patrones de DRX de las muestras de SSG; (a) 1000°C y (b) a 863 °C

La Figura 3 muestra el difractograma de la síntesis SiAl (vía húmeda y tratada térmicamente, a 300 y 1000°C, respectivamente). El análisis de los difractogramas permitió establecer lo siguiente: (a) a 300°C se encontró coincidencia con un patrón de difracción (Si₂AlP₃O₁₃) reportado en la literatura para la síntesis de un fosfato silicoaluminoso (Figura 4) [23] y (b) tanto a 300°C como a 1000°C se aprecia una segunda fase no estequiométrica (Al_{0,51}Si_{0,7}P_{0,36}O₂) la cual fue identificada través de la ficha asociada al programa de computación PDF-WIN (Ficha PCPDF-WIN N° 47-0623 Fosfato silicoaluminoso).

La fase fosfato silicoaluminosa (Si₂AlP₃O₁₃) presente a 300°C no se aprecia a 1000 °C, por lo cual se presume que ocurrió una disociación de la misma. La evaluación del difractograma a 1000°C, hace inferir que la fase fosfatossilicoaluminosa (Al_{0,51}Si_{0,7}P_{0,36}O₂) se estabiliza a esta temperatura, mientras que a 300°C pareciera encontrarse en condiciones metaestables.

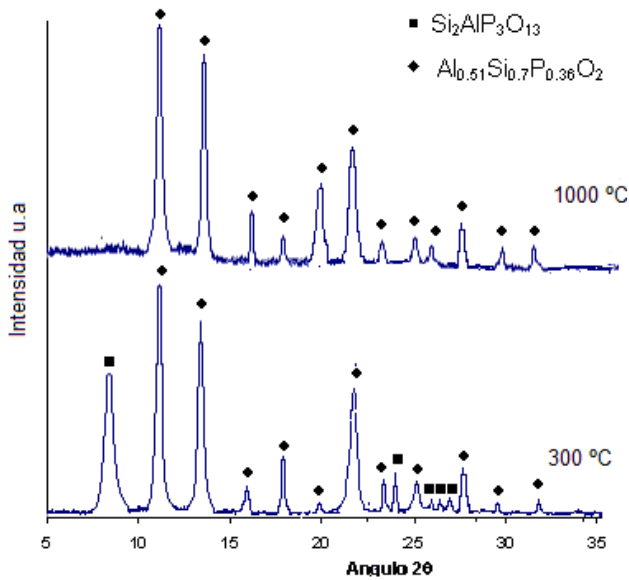


Figura 3. Patrones de DRX de la síntesis SiAl.

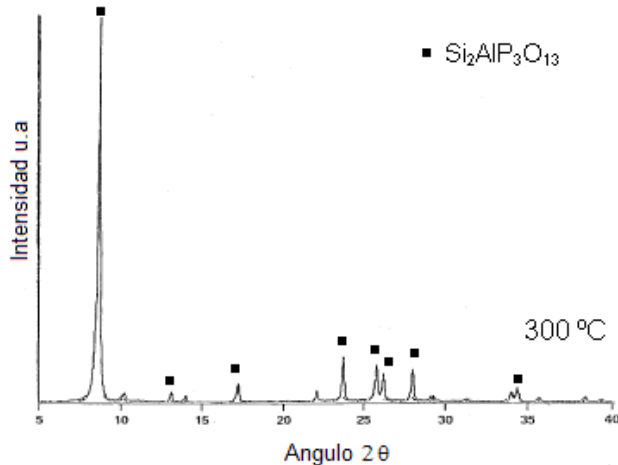


Figura 4. Patrón de DRX de un fosfato silicoaluminoso reportado por la literatura [23].

Los difractogramas de los polvos obtenidos por vía hidrotérmica (síntesis HiDa), a las temperaturas de 550 y 1000°C, se muestran en la Figura 5. El estudio del patrón de difracción a 550°C se realizó por comparación con el trabajo de investigación reportado por Wang *et al.* [21]. En este caso, se observa la presencia de picos característicos en el intervalo $2\theta \cong 20-25^\circ$, lo cual se corresponde con la presencia de compuestos fosfato silicoaluminosos (SAPO-11). A 1000°C solo se evidencian cambios en la intensidad de los picos ubicados en los ángulos $22,82^\circ$ y $20,44^\circ$, lo cual permite inferir mayor reacción y promoción cristalina del SAPO-11. Una posible explicación a este comportamiento sería que

la reacción entre los precursores pudo estar favorecida por un incremento en la solubilidad y en las concentraciones de los componentes en solución debido a la presión autógena producida dentro del autoclave. Este hecho favorece la formación de núcleos y la cristalización dentro de la solución heterogénea [24].

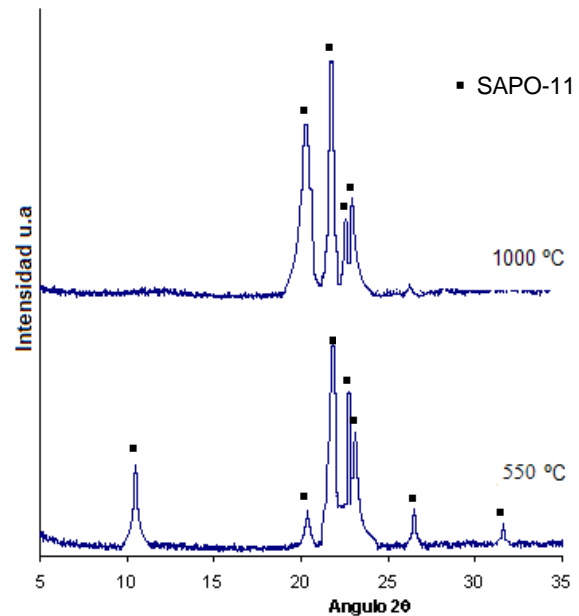


Figura 5. Patrones de DRX del SAPO-11 de la síntesis HiDa.

3.2 Morfología y área superficial específica.

En la Tabla 5 se pueden apreciar los valores de área superficial obtenidos para las muestras de fosfato silicoaluminoso de acuerdo a las síntesis SSG, SiAl y HiDa. No se reportaron los valores obtenidos en la síntesis SSiO, debido a que no se obtuvo una fase fosfatossilicoaluminosa en la misma.

Tabla 5. Área superficial (en m^2/g) de los polvos sinterizados de fosfato silicoaluminoso

Síntesis	300°C	550°C	863°C	1000°C
SSG	-	-	$3,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
SiAl	34 ± 1	-	-	$2,3 \pm 0,1$
HiDa	-	184 ± 3	-	$63,4 \pm 0,4$

Para todos los tipos de síntesis estudiados, se observó que el área superficial disminuye con el aumento de temperatura. Este comportamiento es debido al crecimiento y coalescencia de los granos durante la sinterización de los polvos.

En la Tabla 5 se observa que el valor de la superficie específica a 1000°C de los polvos obtenidos por la síntesis SSG (reacción en estado sólido), es el menor en comparación con los resultados reportados para las síntesis SiAl y HiDa. Esto podría deberse a una gran densificación de los polvos ya que a 863°C comienza a observarse un conglomerado de las partículas (Figura 6) producto del tratamiento térmico y su consiguiente sinterización. Otro indicio de este comportamiento es la reducción del valor de área específica desde 3,9 hasta 1,1 m²/g con el incremento de temperatura (de 863 a 1000°C).

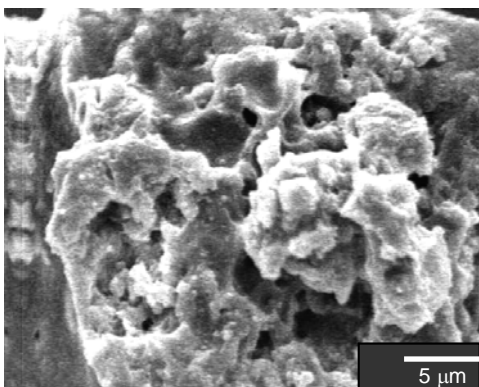


Figura 6. Micrografía de la síntesis SSG tratada a 863°C a un aumento de 2000X

El valor de superficie específica obtenido para la síntesis HiDa (SAPO-11) a 550°C fue, en promedio, de 184 m²/g, el cual se encuentra dentro del rango obtenido por Wang *et al.* [21], de 199 m²/g. Sin embargo, los valores de área superficial específica obtenidos para los polvos de la síntesis SiAl son ligeramente inferiores a los reportados por Nakayama *et al.* [23]. Para todas las muestras los valores del área superficial específica disminuyeron significativamente al ser sometidas a un tratamiento térmico de 1000°C, lo cual es un comportamiento esperado durante la sinterización de los polvos.

En las Figuras 7 y 8 se presentan las micrografías de las síntesis SiAl y la síntesis HiDa (SAPO-11). En las Figuras 7(b) y 8(b) se observan aglomerados formados posiblemente por coalescencia de las partículas durante la sinterización. Los tamaños de partículas observados en las Figuras 7 y 8, pueden ser estimados a partir de información de los valores de área superficial específica.

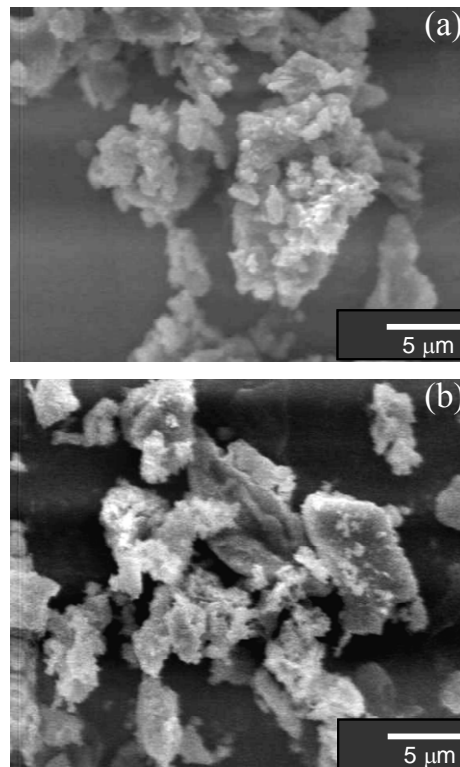


Figura 7. Micrografía de la síntesis SiAl tratada a (a) 300°C y (b) 1000°C con aumentos de 2000X, respectivamente.

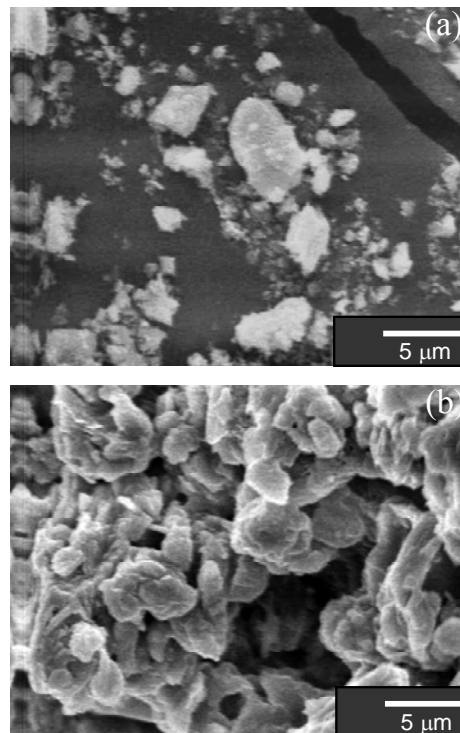


Figura 8. Micrografía de la síntesis HiDa (SAPO-11) a (a) 550°C y (b) 1000°C con aumento de 2000X, respectivamente.

Durante el presente trabajo se realizó un estimado del diámetro aproximado de las partículas suponiendo geometría esférica y usando la densidad real de los polvos, la cual se evaluó por el método tradicional de picnometría. Esta estimación es ampliamente reportada por la literatura [25]. Los valores del diámetro de partículas primarias de fosfato silicoaluminoso, asociados a muestras con tratamiento térmico a 300, 550, 863 y 1000°C se pueden apreciar en la Tabla 6

Tabla 6. Diámetros de partícula (en μm) de los polvos SiAl y HiDa a diferentes temperaturas

Síntesis	300°C	550°C	863°C	1000°C
SSG	-	-	5,95	20
SiAl	0,64	-	-	4,98
HiDa	-	0,16	-	0,46

Los resultados obtenidos para el tamaño de partícula se encuentran dentro de los intervalos reportados por Nakayama et. al., así como también se verifica que los compuestos de la síntesis SiAl y de la síntesis HiDa se encuentran incluidos en la clasificación de materiales microporosos de la familia de los SAPOS-12/14 [23]. También se puede evidenciar que el método de síntesis vía hidrotérmica (HiDa) proporciona un tamaño de partícula inferior al obtenido por medio de la síntesis vía húmeda.

4. CONCLUSIONES

- Comparando el uso de los precursores silica gel y óxido de silicio, pareciera obtenerse una mayor eficiencia del proceso de síntesis por reacción en estado sólido con el uso de silica gel.
- Los productos de la síntesis SiAl evidencian la coexistencia de 2 fases fosfatosilicoaluminosas: $\text{Al}_{0,51}\text{Si}_{0,7}\text{P}_{0,36}\text{O}_2$ y $\text{AlSi}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$. La fase no-estequiométrica $\text{Al}_{0,51}\text{Si}_{0,7}\text{P}_{0,36}\text{O}_2$ es reportada también a 1000°C, evidenciando una mayor estabilidad.
- Los polvos sintetizados en condiciones hidrotérmicas (síntesis HiDa) indican la formación de un compuesto fosfato silicoaluminoso de tipo SAPO - 11.
- Los polvos obtenidos en condiciones hidrotérmicas (síntesis HiDa) presentaron una mayor superficie específica que los obtenidos por vía húmeda o por reacción en estado sólido (SiAl y SSG).

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Chen B, Huang Y, *J. Phys. Chem. C* 2007; **111** (42): 15236-15243.
- [2] Báez Báez V, González W, Aponte GM, Rodríguez V, *Visión Tecnológica (Intevep)*, 2000; **7** (2): 91-110.
- [3] D'Elia EH, "Pilas de Combustible". En: Monografias.com [en línea], 2001 [citado 03-nov-2008]. Disponible en internet en: <<http://www.monografias.com/trabajos10/pico/pico.shtml?monosearch>>.
- [4] Gómez-Romero P, *Mundo Científico* 2002; Abril (233): 66-71; y en CienciaTeca.com [en línea], 2002 [citado 03-nov-2008]. Disponible en Internet en: <<http://www.cienciateca.com/fuelcells.html>>.
- [5] Otero CR, "Celdas de Combustible". En: Claudio Otero Homepage [en línea], 2005 [citado 03-nov-2008]. Disponible en Internet en: <http://www.geocities.com/pato_donald_2000/fuel_cell/>.
- [6] Kawada T, Yokokawa H, *Key Eng. Mater.* 1992 [en línea]; **125-126**: 187-248 [citado 03-nov-2008]. Disponible en Internet en: <<http://www.scientific.net/0-87849-746-3/187/>>.
- [7] Rivera A, *Movilidad Iónica en Conductores Superiónicos: Movilidad Local, Percolación y Relajación Vibracional*, Tesis Ph.D. Madrid (España): Universidad Complutense de Madrid, Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC), 2003.
- [8] Skinner SJ, Kilner JA, *Materials Today* 2003; **6** (3): 30-37.
- [9] Rives V, De Lucas J, "Química del estado Sólido". En: Javier de Luca Homepage [en línea] 1998 [Citado 03-nov-2008], Disponible en internet en: <<http://platea.pntic.mec.es/~jdelucas/quimicadelestadosolido.htm>>.
- [10] Luo J, Almond DP, Stevens R, *J. Am. Ceram. Soc.* 2000; **83** (7): 1703-1708.
- [11] "Electrolyte Materials for Use in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) and Fuel Processing", NexTech Materials. En: AZoM – The A to Z of Materials [en línea], [citado 03-nov-2008]. Disponible en internet en: <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=2975#_Electrolyte_Materials_For_Solid_Oxi>.

- [12] Yan W, Yu J, Li Y., Shi Z, Xu R, *J. Solid State Chem.* 2002; **167** (2): 282-288.
- [13] Chakraborty B, Pulikottil AC, Das S, Viswanathan B, *Chem. Commun.* 1997; (10): 911-912.
- [14] Yang X, Xu Z, Ma H, Xu Y, Tian Z, Lin L, *Chin. J. Catal.* 2007; **28** (3): 187-189.
- [15] López CM, Escobar V, Arcos ME, De Nobrega L, Yáñez F, García LV, *Catal. Today* 2008; **133-135** (Apr-Jun): 120-128.
- [16] Liu P, Ren J, Sun Y, *Catal. Comm.* 2008; **9** (9): 1804-1809..
- [17] Blasco T, Chica A, Corma A, Murphy WJ, Agúndez-Rodríguez J, Pérez-Pariente J, *J. Catal.* 2006; **242** (1): 153-161.
- [18] Sinha AK, Seelan S, *Appl. Catal. A-Gen.* 2004; **270** (1-2): 245-252.
- [19] Zhang F, Liu Y, Shu X, Wang W, Qin F, *SAPO-11 Molecular Sieve, its Synthetic Method and a Catalyst Containing the Molecular Sieve*, Patente N° 6.596.156, EE.UU., 2003.
- [20] Krumpelt M, Bloom ID, Pullockaran JD, Myles KM, *Ionic Conductors for Solid Oxide Fuel Cells*, Patente N° 5.232.794, EE.UU., 1993.
- [21] Wang L-J, Guo C-W, Huang X-D, Li Q-Z, *Chem. Lett.* 2002; **31** (10): 1012-1013.
- [22] Halik C, Chaudhuri SN, Jobson S, Strange R, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1989; **85** (11): 3879-3890.
- [23] Nakayama H, Kataoka H, Taketani Y, Sumita C, Tshako M, *Micropor. Mesopor. Mat.* 2002; **51** (1): 7-15.
- [24] Herreros B, "X-Ray Diffraction Zeolite Database". En: Bruno Herreros Homepage [en línea], 1996 [citado 03-nov-2008]. Disponible en Internet en: <<http://chemmac1.usc.edu/bruno/zeodat/intro.html>>
- [25] Reed JS, *Principles of Ceramics Processing*, 2da Ed. New York (USA): Wiley-Interscience Publication, 1995, p. 519-596.