



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

*“Propiedades estructurales y de transporte del
conductor superiónico $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ ”*

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

ADRIANA BENITEZ RICO



MÉXICO D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente:	Prof. Armando Marín Becerra
Vocal: Alvarado	Prof. Gustavo Tavizón
Secretario:	Prof. David Enrique Ruiz Trejo
1er. Suplente: Bernal	Prof. Ma. del Pilar Ortega
2do. Suplente:	Prof. Carlos Cosío Castañeda

Sitio donde se realizó el tema:

Departamento de Física y Química Teórica
Laboratorio B-103
Facultad de Química UNAM.

Asesor

Dr. David Enrique Ruiz Trejo

Sustentante

Adriana Benitez Rico

Dedico de manera muy especial este trabajo, a la memoria de mi querida hermana Ana Elia, quien ha dejado una huella imborrable en mi alma.

A mi padre Odilón Benitez, gracias por tu inestimable apoyo, comprensión y cariño, en todas las etapas de mi vida, sin ti no habría logrado este sueño.

A mi madre Ana María Rico, embeleso tu valor y fortaleza ante las situaciones adversas de la vida, gracias por la dedicación y amor brindado.

A mis hermanas Angélica y Alejandra, por todas las experiencias compartidas y el apoyo incondicional.

A mi pequeña Sofía, tu llegada ha llenado de dicha mi vida, te amo.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por darme la oportunidad de formar parte de ellas, para adquirir una formación sólida, en la mejor institución de enseñanza del país.

A mi asesor y miembro de este jurado, el Dr. Enrique David Ruiz Trejo, por su apoyo, dedicación, paciencia y sobre todo por la disposición que siempre tuvo para resolver cualquier duda. Con mucho cariño agradezco que me permitiese formar parte de este equipo de trabajo, en el cual he aprendido muchísimas cosas.

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, con quien conviví en el laboratorio de sólidos, por las charlas y la dedicación de su valioso tiempo, en la resolución de dudas de cualquier índole.

Al Dr. Armando Marín, por las observaciones que hizo acerca de este trabajo, que mejoraron la calidad de esta tesis.

Al M. en C. Carlos Cosío Castañeda, quien ha contribuido en la realización de este trabajo desde sus inicios, agradezco que me permita seguir aprendiendo de él y sobre todo la amistad brindada.

A Jaime Santoyo (IIM, UNAM), Carlos Flores (IIM, UNAM), Pilar Gutiérrez (IIM, UNAM), Cecilia Salcedo (USAI, Facultad de Química) y Manuel Aguilar Franco (IF, UNAM), por la ayuda y apoyo en las técnicas de caracterización.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de física y química de sólidos, Chino, Oliver, Haydar, Artista, Elisa, Silvia, Paola, Melisa, Shanti, Roger y Francisco, quienes sin duda han hecho que el tiempo de trabajo resulte ligero.

A Ángel Contreras y a mis amigos de toda la carrera: Santín, Mirna, Julio, Omar, Ana, Luis, Martín, Ariel, Diana, Isao, Chimpa, Raúl, Mónica, José Luis, Felipe, Agustín, José, Denisse, Paquito, Ricardo, Cinthya y Ulises, muchas gracias por los momentos compartidos y por formar parte de una de las etapas más importantes de mi vida.

Al apoyo financiero del proyecto PAPIIT IN105305-2

INDICE

Resumen

Objetivos

Capítulo 1

Introducción

1.1 Conductores superiónicos

1.2 Conductividad iónica

1.3 Celda combustible, membranas de separación, detección y medición de oxígeno

1.3.1 Sensor de oxígeno

1.3.2 Membranas de separación

1.3.3 Celda combustible

1.3.3.1 Celda combustible de óxido sólido (SOFC)

1.4 Óxido de cerio

1.5 Nanopartículas

1.6 Lámpara de Nernst

Capítulo 2

Técnicas

2.1 Síntesis por combustión

2.2 Compactación y sinterizado

2.3 Método para determinar la densidad de una cerámica

2.4 Difracción de rayos X (XRD)

2.4.1 Conocimientos básicos

2.4.2 Interferencia y Difracción

2.4.3 ¿Qué son los rayos x?

2.4.4 Ley de Bragg

2.4.5 Método de polvos

2.4.6 Tamaño de partícula

2.5 Microscopía electrónica

2.5.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

2.5.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

2.6 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

2.7 Espectroscopía de impedancia (IS)

2.8 Pruebas de corriente directa con cuatro puntas (DC)

Capítulo 3

Protocolo Experimental

- 3.1 Síntesis por combustión. Establecimiento de la reacción
- 3.2 Caracterización de polvos
 - 3.2.1 Relación óptima combustible/oxidante
 - 3.2.2 Determinación de fases presentes, parámetros de red y tamaño de partícula
- 3.3 Compactación y sinterizado
- 3.4 Técnicas microscópicas
 - 3.4.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
 - 3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - 3.4.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)
- 3.5 Técnicas de caracterización eléctrica
 - 3.5.1 Espectroscopía de impedancia (IS)
 - 3.5.2 Pruebas de corriente directa (DC)
- 3.6 Lámpara de Nernst

Capítulo 4

Resultados

- 4.1 Relación óptima glicina/nitratos
- 4.2 Difracción de rayos X
 - 4.2.1 Determinación de fases presentes
 - 4.2.2 Tamaños de partícula y parámetros de red
 - 4.2.3 Parámetros de celda en pastillas
- 4.3 Densidad de las pastillas
- 4.4 Análisis microestructural
 - 4.4.1 TEM
 - 4.4.2 SEM
- 4.5 AFM
- 4.6 Caracterización eléctrica. Espectroscopía de impedancia (IS)
- 4.7 Pruebas de corriente directa (DC)
- 4.8 Lámpara de Nernst

Capítulo 5

Discusión y resultados

Anexo 1

Anexo 2

Referencias

Objetivos

El presente trabajo titulado:

“Propiedades estructurales y de transporte de conductor superiónico $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ ”

Tiene como objetivo general preparar, estudiar y caracterizar óxido de cerio dopado con itrio, debido a su potencial uso como electrolito sólido en celdas combustibles, membranas de separación y como sensor de oxígeno, entre otros.

Los objetivos particulares de este trabajo son:

- * Sintetizar nanopartículas de óxido de cerio dopado con itrio ($Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$), usando como método la síntesis por combustión (glicina/nitratos).
- * Caracterizar los polvos sintetizados con: Difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM).
- * Preparación de cerámicas densas con tamaño de grano nanométrico (<100nm).
- * Caracterización microestructural de las cerámicas con XRD, TEM, SEM y AFM (microscopía de fuerza atómica).
- * Caracterización eléctrica usando pruebas a corriente directa (DC) en diferentes atmósferas y espectroscopía de impedancia (IS).
- * Determinar la conductividad y energía de activación de las cerámicas como función del dopante.

Resumen

En este trabajo presentamos la síntesis de nanopartículas y la preparación de cerámicas densas de óxido de cerio dopado con itrio.

Se prepararon nanopartículas por el método de combustión, los polvos se caracterizaron con difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

Se obtuvieron cerámicas densas a partir de los polvos nanocristalinos, la caracterización de éstas se realizó con difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de impedancia y pruebas de corriente directa con cuatro puntas.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Conductores superiónicos

Los sólidos cuya conductividad iónica es equiparable a la de los electrolitos líquidos, se denominan electrolitos sólidos o conductores superiónicos¹.

El estudio de los electrolitos sólidos inicia con el descubrimiento de Faraday de que el compuesto PbF_2 conduce electricidad a altas temperaturas (500 Sm^{-1} a 500°C).

El interés por los conductores superiónicos se debe a sus excelentes propiedades de transporte. Algunos ejemplos de sus aplicaciones actuales son:

- × Celdas combustibles de óxidos sólidos (SOFC).
- × Sensores de oxígeno.
- × Membranas de separación.

Los óxidos que presentan altos valores de conductividad iónica pueden tener una estructura abierta que favorezca el proceso de conducción iónica. Por ejemplo, la estructura tipo fluorita es abierta y tiene una gran tolerancia a la disolución cationes de bajos estados de valencia.

Algunos óxidos con estructura tipo fluorita son ThO_2 , CeO_2 , PrO_2 , UO_2 y otros como ZrO_2 y HfO_2 la estabilizan al ser dopados con óxidos divalentes o trivalentes. La

adición de estos dopantes favorece la formación de vacancias de oxígeno las cuales son primordiales para la conductividad iónica en estos materiales.

1.2 Conductividad iónica

Los cristales perfectos donde todos los átomos ocupan las posiciones correctas sólo pueden existir a 0K, por encima de esta temperatura aparecen defectos. Algunos fenómenos de conductividad están asociados a los defectos presentes en un cristal.

Si un cristal real muestra algún tipo de desorden o imperfección, la presencia de defectos aumenta la entropía del sistema (ΔS) y por consecuencia la energía libre de la formación de defectos (ΔG) disminuye (ec. 1.1), esto significa que es más estable un cristal con imperfecciones que un cristal ideal.

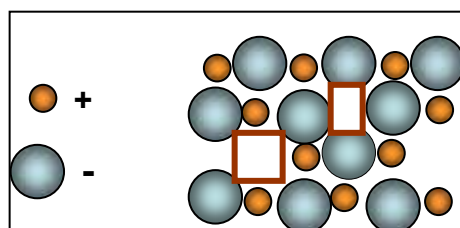
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots \text{ec. 1.1}$$

Los defectos puntuales aparecen cuando hay un átomo diferente al que se espera en una posición o se forma un lugar vacante. Este tipo de defectos pueden tener efectos sobre las propiedades del material, por ejemplo, los colores de algunas piedras preciosas son resultado de defectos en la estructura cristalina.

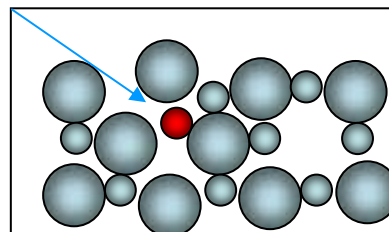
Los defectos pueden clasificarse como extrínsecos o intrínsecos. Los defectos intrínsecos son los propios del cristal y no cambian la estequiometría y los extrínsecos son generados cuando un átomo extraño se inserta en la red.

Los defectos intrínsecos pueden ser tipo Schotky o Frenkel. Cuando en un cristal se forma una posición vacante catiónica, debe generarse una aniónica para compensar la electroneutralidad del material, a este tipo de defectos se le conoce como Schotky.

Un defecto tipo Frenkel es cuando un átomo se mueve en un cristal a una posición intersticial dejando una vacancia en el lugar que ocupaba, fig. 1.1(a,b).



a) defecto tipo Schotky: en los cuadros se localizan las vacancias aniónicas y catiónicas



b) defecto tipo Frenkel el átomo señalado ocupa una posición intersticial

Fig. 1 .1 (a y b) Representación de los defectos tipo Shotky y Frenkel en un cristal

Un defecto tipo Frenkel aniónico (un anión se traslada al interior de un sitio intersticial) es poco común (por el tamaño del anión); una excepción son los compuestos con estructura tipo fluorita (CaF_2), donde todos los sitios octaédricos de esta estructura están desocupados y los aniones pueden moverse a estas sitios.

Los defectos extrínsecos se generan al dopar un cristal con cationes aliovalentes, creando vacancias como consecuencia. La conductividad iónica en algunos cristales puede explicarse en términos de defectos y difusión en estado sólido, por ejemplo, si tenemos una posición vacante algún ion de la periferia puede desplazarse a ésta, dejando a su vez una vacante y así sucesivamente, si a este movimiento de iones se le aplica una diferencia de potencial a dos caras del espécimen es posible orientar este movimiento, por consecuencia obtenemos una corriente eléctrica resultante del transporte iónico.

La conductividad iónica, σ , se define igual que la conductividad electrónica, ec 1.2.

$$\Sigma_i \sigma = \Sigma_i nq_i \mu \dots \dots \dots \text{ec. 1.2}$$

n es el número de portadores de carga por unidad de volumen que estará estrechamente ligado con la concentración de defectos en el cristal, q es la carga de los defectos móviles y μ es la movilidad .

En la tabla 1.1 podemos observar los valores típicos de conductividad para diferentes materiales.

		Conductividad (S cm^{-1})
Conductores iónicos	Cristales iónicos Conductores superiónicos Electrolitos líquidos(fuertes)	$< 10^{-16} - 10^{-2}$ $10^{-1} - 10^{-3}$ $10^{-1} - 10^{-3}$
Conductores electrónicos	Metales Semiconductores Aislantes	$10^3 - 10^7$ $10^{-3} - 10^4$ $< 10^{-10}$

Tabla 1.1 Valores de conductividad para diferentes materiales²

Para que un ión migre dentro de una estructura cristalina, seguirá la trayectoria que represente la menor energía. Cuando el ión llega a la posición que se encontraba anteriormente vacante, la energía de su posición inicial y final será la

misma; la energía necesaria para este movimiento se denomina energía de activación.

En los conductores superiónicos existe una relación directa entre la temperatura y la conductividad, el comportamiento es térmicamente activado y sigue la ecuación de Arrhenius , generalmente, ecuaciones 1.3 y 1.4. El prefactor A o A_T contiene muchos términos incluyendo el número de iones móviles. La ecuación 1.4 tiene justificación en la teoría de los saltos aleatorios.

$$\sigma = A e^{(-E_a/kT)} \dots\dots\dots ec 1.3$$

$$\sigma T = A_T e^{(-E_a/kT)} \dots\dots\dots ec 1.4$$

Donde E_a = energía de activación
T= temperatura
k= constante de Boltzman

y en su forma logarítmica

$$\ln \sigma T = \ln A - E_a/kT \dots\dots\dots ec 1.5$$

Una gráfica de $\ln \sigma T$ en función del inverso de la temperatura, puede producir una línea recta con pendiente $-E_a/k$. La energía para activar este tipo de procesos en conductores iónicos es aprox. 1eV.

1.3 Celda combustible, membranas de separación, detección y medición de oxígeno.

Actualmente existe un gran número de industrias que necesitan oxígeno o atmósferas enriquecidas en oxígeno, por ejemplo, la manufactura de vidrio, la petroquímica, la industria papelera y la siderurgia.

El oxígeno se separa del aire por tres procesos principales: destilación criogénica del aire, balance de adsorción y presión y balance de adsorción al vacío.

En los últimos años han surgido nuevos procesos de separación, medición y detección de oxígeno, basados en el uso de membranas de separación que operan entre 800°C- 1000°C. Una ventaja de estos métodos es que el oxígeno separado es esencialmente puro.

1.3.1 Sensor de oxígeno

Los compuestos con estructura tipo fluorita, presentan conductividad iónica a altas temperaturas ya que la energía de activación para este proceso es baja, es el caso de CeO_2 , ZrO_2 estabilizada y ThO_2 entre otros.

Los sensores y medidores de oxígeno se basan en una celda electroquímica como se muestra en la figura 1.2.

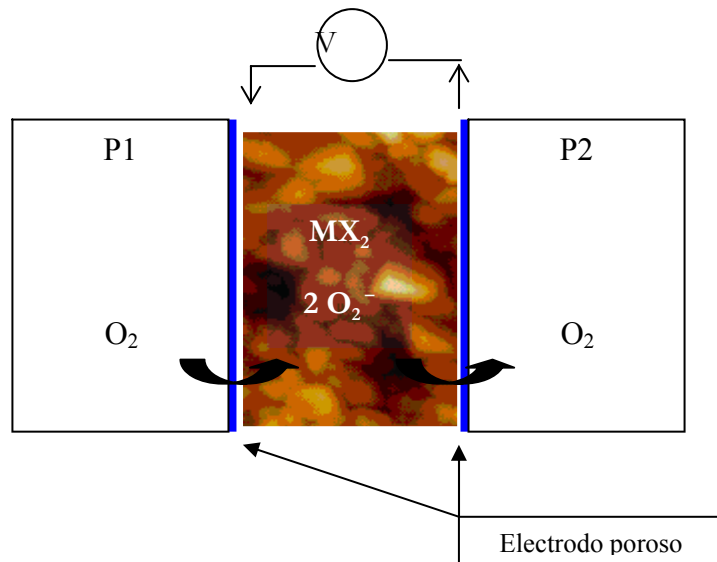
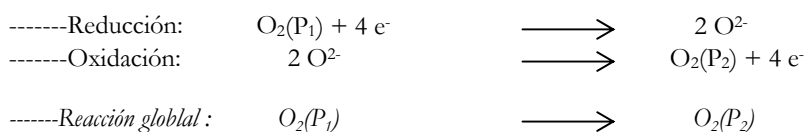


Fig. 1.2 Esquema de un sensor de oxígeno

El compuesto MX_2 , actúa como electrolito sólido y separa físicamente dos regiones con diferentes presiones de oxígeno (P_1 , P_2); como todo en la naturaleza, estas presiones tienden a igualarse, considerando que $P_1 > P_2$, los iones de oxígeno pasarán en el electrolito sólido de izquierda a derecha, figura 2, como los iones presentan carga, se generará una diferencia de potencial, esta ΔV indica la presencia de oxígeno y con la medición de este valor podemos saber el valor de la presión P_1 , de acuerdo a la ecuación Nernst (ec. 1.6).

El oxígeno se reduce en el electrodo de la izquierda, los iones generados atraviesan el electrolito sólido y son oxidados en el electrodo de la derecha formando oxígeno.

Las ecuaciones químicas que describen esta reacción son:



En condiciones estándar (1 atm., 25°C) es posible relacionar el cambio de la energía libre de la reacción con la fuerza electromotriz estándar de la celdaⁱⁱ (E°), ver ecuación 1.5. Y en condiciones no estándar la ecuación de Nernst nos permite calcular la f.e.m. de la celda, ver ecuación 1.6.

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F \dots \text{ec. 1.5}$$

$$E = E^\circ - (2.303 RT/4F) \log (P_2/P_1) \dots \text{ec. 1.6}$$

En el caso específico de condiciones estándar, el potencial normal del oxígeno es cero ya que las presiones P_1 y P_2 serían 1 atmósfera y no se generaría una diferencia de potencial neta.

Si la P_2 del sistema se ajusta a un valor de presión conocido, por ejemplo; 1 atmósfera de O_2 puro, la ecuación de Nernst quedaría.

$$E = (2.303 RT/4F) \log (P_1/P_{ref}) \dots \text{ec. 1.7}$$

Se conocen todas las cantidades de la ecuación 1.7 (E y T se pueden medir), excepto P_1 por lo que directamente se puede saber el valor de la presión de oxígeno, la condición para que este tipo de sensores funcionen es que no exista conductividad electrónica considerable a través del electrolito sólido.

1.3.2 Membranas de separación

Las membranas de separación de oxígeno trabajan de dos formas diferentes:

- 1) Se le aplica una corriente eléctrica externa, el modo de operación es igual a la celda electroquímica descrita la sección anterior.
- 2) Con conductores mixtos, no se aplica corriente.

Cuando a una membrana que sólo presenta conductividad iónica vía O^{2-} se le aplica una diferencia de potencial, en el cátodo el oxígeno se reduce generando O^{2-} , en este caso se usa una conexión eléctrica externa que transfiere los electrones generados.

Para este tipo de membranas el oxígeno producido depende de la corriente que pasa a través de la membrana. Por ejemplo, hay membranas que generan con una corriente de 1A 3.5ml O_2 /min. En otras palabras, la resistencia que presente el material que constituye la membrana determinará el flujo de oxígeno.³

Las primeras membranas de separación que se usaron fueron de conductores mixtos

(iónicos- electrónicos), en los que el electrolito es un óxido donde el ión oxígeno es móvil.

Este tipo de membranas consisten de un material cerámico muy denso, impermeable a cualquier gas, y son fabricadas con un conductor mixto que separa dos regiones de alta y baja presión de oxígeno. (Observar fig.1.3).

Como primer paso se lleva a cabo una reacción en la interfase donde la presión de oxígeno es mayor, las moléculas de oxígeno gaseoso interactúan con los electrones en sitios activos de la superficie, el oxígeno se disocia y se incorpora al óxido que constituye la membrana. Los iones de O^{2-} incorporados se difunden a través del material; en el otro extremo del material ocurre el proceso inverso, el oxígeno es regenerado y se liberan electrones que se mueven a través de la membrana al extremo donde la presión de oxígeno es alta.

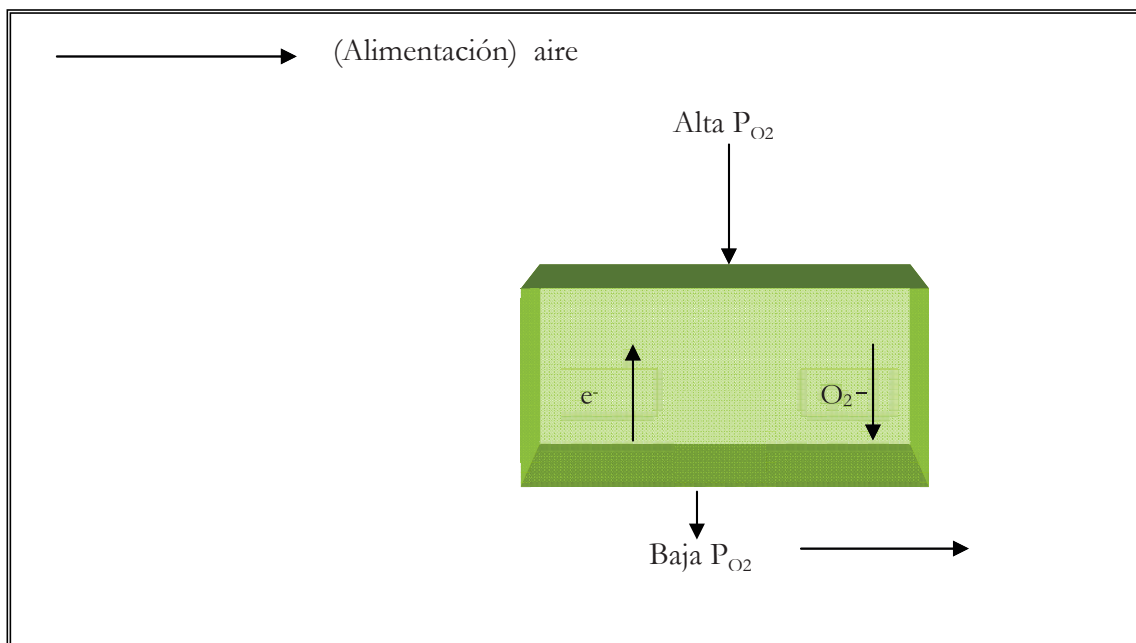


Fig. 1.3 Esquema de una membrana de separación de oxígeno de conductor mixto.

Este tipo de membranas deben de estar hechas con electrolitos que sean buenos conductores iónicos y además que sean capaces de regresar los electrones generados para compensar la corriente de los iones oxígeno, por lo general el material que constituye la membrana tiene conductividad electrónica mayor que la iónica, por lo tanto la conductividad esta dominada por está última.

1.3.3 Celda combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico, que convierte la energía de una reacción química en electricidad. Su principio de funcionamiento es inverso al de una electrólisis. Las reacciones químicas que se llevan en la celda producen agua y liberan calor.

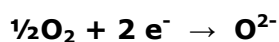
Algunos combustibles que se pueden usar son, hidrógeno principalmente, pero también se usa metano, metanol, etanol, gasolina o diesel entre otros. Como la generación de energía eléctrica es directa, la eficiencia que alcanza una celda de combustible puede ser más elevada que la de una batería.

Una ventaja muy importante sobre los métodos actuales de generación eléctrica es que una celda combustible usa la combustión como mecanismo de generación de energía y por consecuencia es un dispositivo que produce electricidad de una forma limpia.

Las celdas combustibles se componen de un par de electrodos y un electrolito. En los electrodos se llevan a cabo las reacciones electroquímicas, y con la ayuda del electrolito los iones generados en un electrodo se transportan al otro.

El mecanismo general de funcionamiento de una celda combustible se puede describir de forma generalizada en los siguientes pasos, (ver fig. 1.4) :

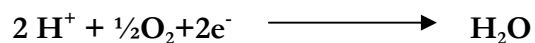
* El combustible (O_2) se inyecta en el cátodo (constituido por un material poroso). En este electrodo el oxígeno es reducido y transportado por una membrana hacia el ánodo. La reacción que describe este proceso es la siguiente:



* Los electrones generados viajan a través de un circuito externo.

* El electrolito sirve como un medio de transporte para los iones generados.

* El hidrógeno se inyecta en el ánodo. Aquí el hidrógeno viaja hasta la interfase del electrolito donde reacciona con los electrones generados en el cátodo y el O^{2-} transportado a través de la membrana.



* Finalmente, en el proceso global se genera electricidad, calor y se produce agua.

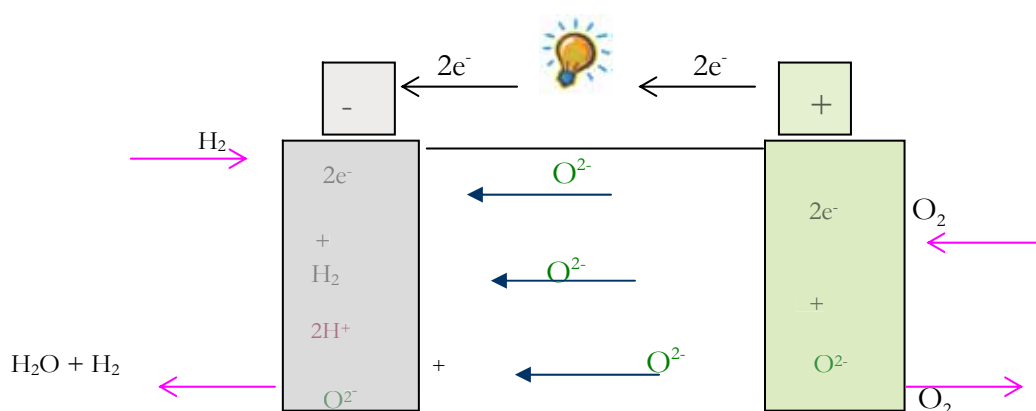
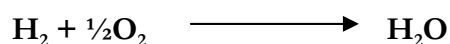


Fig. 1.4 Funcionamiento de una celda combustible.

1.3.3.1 Celda combustible de óxido sólido (SOFC)

Un celda combustible de óxido sólido normalmente utiliza un material duro cerámico permitiendo que la temperatura de operación sea muy elevada. La temperatura de operación de una SOFC se encuentra entre los 800 - 1000 °C. Las eficiencias de generación de potencia pueden alcanzar un 60%.

Las SOFC emplean materiales cerámicos densos constituidos por óxido de zirconio estabilizado con itrio, como electrolito sólido, los cuales al someterse a altas temperaturas, adquieren conductividad iónica. El ánodo consiste en una placa compuesta de níquel y óxido de zirconio estabilizado con itrio, mientras que el cátodo está formado por una perovskita de manganeso y lantano, LaMnO₃ (ver figura 1.5).

Uno de los electrolitos sólidos más estudiados para su uso en SOFC es el óxido de zirconio estabilizado con ytrio (YSZ), sin embargo existe la posibilidad de que éste

sea reemplazado. Una limitación de YSZ es que la temperatura para operar una celda combustible, teniendo como componente el zirconio es cercana a los 1000°C lo que favorece las reacciones en las interfaces electrolito sólido/electrodo teniendo como consecuencia que la eficiencia de la celda disminuya con el tiempo.

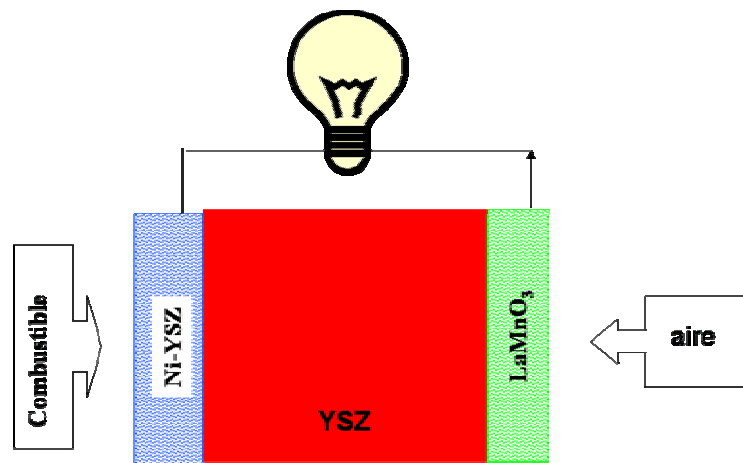


Figura 1.5. Esquema de SOFC.

El óxido de cerio dopado llama la atención porque puede ser usado como sustituto de YSZ como electrolito sólido ó como ánodo⁴ ya que se tiene valores altos de conductividad a temperaturas inferiores a los 1000°C.

1.4 Óxido de cerio

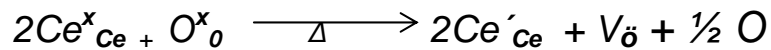
El óxido de cerio tiene usos como catalizador⁵, absorbente de luz UV, electrodo y electrolito en aparatos electroquímicos que trabajan a altas temperaturas, especialmente, en celdas combustibles de óxido sólido (SOFC). Algunos datos de sus propiedades físicas se muestran en la tabla 1.2.

	Valor
Densidad	7.22 g/cm ³
Punto de fusión	2750 K
Calor específico	460 J Kg ⁻¹ K ⁻¹
Conductividad térmica	Wm ⁻¹ K ⁻¹
Índice de refracción	2.1 visible 2.2 infrarrojo
Constante dieléctrica relativa (0.5-5MHz)	11
Modulo Young	1x10 ⁻⁹ Nm ⁻²
Radio de Poisson	0.3
Dureza	5-6

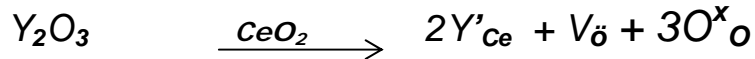
Tabla 1.2. Propiedades físicas del óxido de cerio⁴

El óxido de cerio puro tiene una estructura tipo fluorita, la disposición de los átomos se describe como un arreglo cúbico centrado en las caras por parte del cerio con todos los huecos tetraédricos ocupados por oxígeno (ver figura 1.6) los cationes tienen un número de coordinación 8 y los aniones 4, el óxido de cerio pertenece al grupo espacial Fm3m. El CeO₂ es de color amarillo claro por la posible transferencia de carga Ce(IV)-O(II-). Cuando se encuentra no estequiométrico (CeO_{2-x}) su coloración es azul y se torna negro cuando está sumamente reducido⁴.

Cuando el óxido de cerio es reducido a Ce³⁺ ocupa sitios de Ce⁴⁺, en la notación de Kröger-Vink⁶, este tipo de defectos se escriben Ce'_{ce}, esto significa que el Ce³⁺ tiene una carga negativa en relación a la red cristalina, la generación de este tipo de defectos se compensa con la creación de vacancias de oxígeno (V_ö).

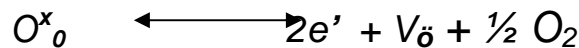


Las vacancias de oxígeno también pueden ser introducidas cuando se dopa con óxidos de bajos estados de valencia, como CaO, Gd₂O₃, Y₂O₃, etc.. El CeO₂ es tolerante a la disolución de óxidos de tierras raras e ytrio, en algunos casos su solubilidad es 40% mol o más.



En óxido de cerio es factible la reducción y a la formación de soluciones sólidas se refleja en la variación de los parámetros de red.

Cuando el óxido de cerio es sometido a bajas presiones de oxígeno y altas temperaturas presenta conductividad electrónica y es posible describir el proceso de producción de electrones en terminos de reducción del Ce⁴⁺. Los electrones generados son los que dan lugar a la conductividad electrónica.



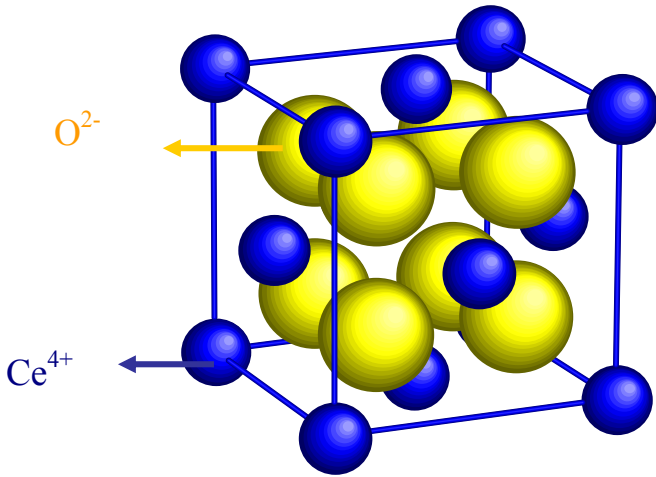


Fig.1.6 El CeO_2 tiene un empaquetamiento fcc por parte de Ce^{4+} y los aniones ocupan todos los sitios tetraédricos.

Los poliedros de empaquetamiento para oxígeno son tetraedros y para el cerio son cubos.

Está reportado que el óxido de cerio, presenta conductividad electrónica en aire cuando el tamaño de grano es nanométrico⁷. Esto implica que no es necesario tener altas temperaturas o condiciones altamente reductoras para producir portadores electrónicos de carga. A los materiales como el óxido de cerio que presentan conducción iónica y electrónica se denominan conductores mixtos.

La conductividad electrónica de óxido de cerio reducido es mucho mayor que la iónica. Sin embargo, en condiciones oxidantes al dopar el material e introducir vacancias la conductividad iónica es la predominante.

La conductividad iónica total del óxido de cerio consiste de la contribución de la frontera e interior de los granos. Estas regiones se pueden simular en un circuito con dos componentes RC conectados en serie, donde un valor bajo en la conductividad de frontera ó interior de grano se reflejará en una baja conductividad total, el modelo de este tipo de cerámicas puede observarse en la fig. 1.7

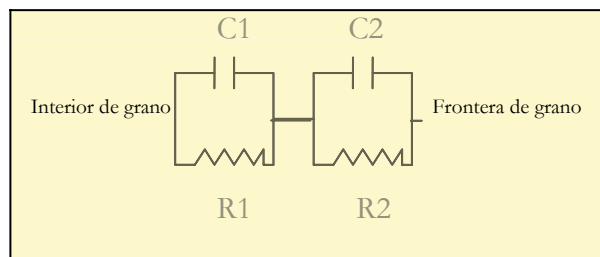


Fig 1.7 Circuito modelo típico RC- RC en serie de una electrocerámica.

En CeO_2 es común encontrar que la resistencia en las fronteras de grano es mayor que en el interior, esto se debe, en algunos casos, a la formación de una fase vítrea

amorfa generada por impurezas, microporosidad o segregación de los dopantes. El éxito de obtener un material con altos valores de conductividad depende en gran parte del método de síntesis que se utilice para la generación del polvo cerámico; de ahí la importancia del método de síntesis para mejorar la conductividad en la frontera de grano.

1.5 Nanopartículas.

En los últimos años la síntesis de partículas con tamaños nanométricos ha llamado mucho la atención, ya que las propiedades físicas y químicas se ven modificadas a comparación de las partículas más grandes.

Algunas de las ventajas que tienen las nanopartículas como precursores en la preparación de materiales cerámicos densos son:

- ◇ La temperatura de sinterización disminuye cuando el polvo cerámico compactado está constituido por partículas ultrafinas.
- ◇ Es posible obtener cuerpos sólidos con tamaños de partícula nanométricos.

1.6 Lámpara de Nernst

La zirconia estabilizada presenta excelentes propiedades mecánicas; es usada en sensores de oxígeno presentes en muchos autos comerciales ó como componente de pilas de combustible de óxido sólido, gracias a que presenta conducción iónica de oxígeno.

Su uso se remonta a 1900, cuando Nernst utilizó zirconia estabilizada con itrio para construir una lámpara de luz incandescente. Este material es capaz de producir luz blanca cuando se le pasa una corriente eléctrica, por lo que se ha usado como fuente de radiación en equipos de espectroscopía.

El óxido de cerio dopado puede ser usado como sustituto de zirconia estabilizada en una lámpara de Nernst, ya que es un conductor de oxígeno y tiene valores altos de conductividad a temperaturas inferiores a los 1000°C.

En la figura 1.8, se muestra una lámpara de Nernst, usada en el siglo pasado.

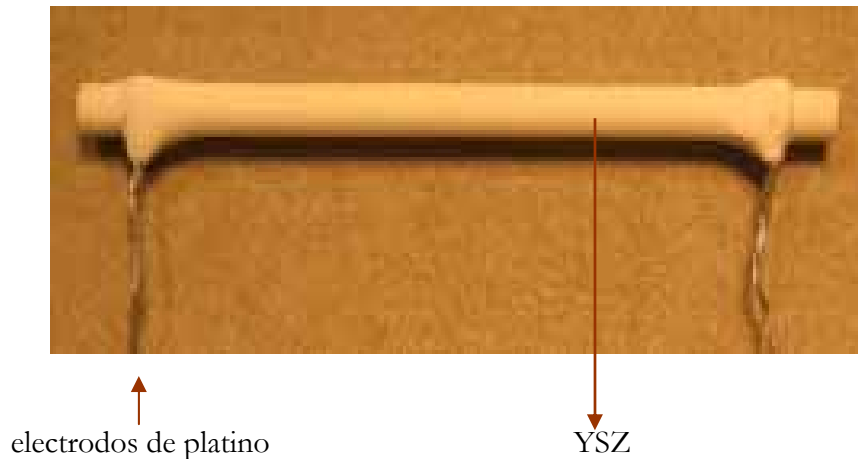


Fig. 1.8 Lámpara de Nernst típica del siglo pasado.

Para este tipo de lámparas los electrodos son de platino por que son los únicos en los que se puede llevar a cabo las reacciones de oxido-reducción del oxígeno.

¹ Casabó Jaime i Gispert. Estructura y enlace químico. Ed. Reverté 372-373p.

² Smart L., Moore E. "Química del Estado sólido una introducción" Adisson Wesley Iberoamericana.1995.Cap.3.

³ Kilner John, Benson Sarah, Lane John. Walle David, Ceramic ion conducting membrane for oxygen separation, Ceramic Ion Conducting Membranes Group, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London 2000.

⁴ Mogensen M., Sammes M. N., Tompsett G.A. Solid State Ionics 129(2000) 63-94.

⁵ Trovarelli A. Catalytic Properties of ceria, Università di Udine, 1996, 439-520.

⁶ Yanagida et al. The Chemistry of ceramics. John Wiley & Sons, ChiChester , 1996, 58-73p.

⁷ Y.M.Chiang E.B. Lavik, D.A. Blom, NanoStructured Materials 9, (1997) 633.

Capítulo 2

Técnicas

2.1 Síntesis por combustión

Las nanopartículas presentan una mayor actividad catalítica debido a su extensa superficie. Además se sinterizan con mayor facilidad y poseen diferentes propiedades en comparación con el material más grueso.

La síntesis de nanopartículas se puede llevar a cabo por técnicas que destruyen partículas usando láser, bombardeo de iones, molido, etc. o por métodos químicos que se basan en la construcción de nanopartículas a partir de moléculas ó átomos, entre los que están la precipitación, sol-gel, síntesis por combustión, síntesis hidrotérmica, etc.

La síntesis por combustión es un proceso químico capaz de producir polvos extremadamente finos con un tamaño de partícula nanométrico. Está consiste en inducir la reacción de combustión usando nitratos metálicos y un combustible orgánico, llevándose a cabo entre estos una reacción de óxido-reducción.

La importancia de la síntesis por combustión se debe, a que por esta técnica podemos obtener polvos nanométricos de óxido de cerio en poco tiempo y bajas temperaturas de calcinación. Una aplicación práctica de estos polvos es que podemos llegar a cerámicos densos después de sinterizar a menores temperaturas que los métodos

convencionales y disminuir el riesgo de reducción del cerio (Ce^{4+} - Ce^{3+}) asociado durante el sinterizado a temperaturas mayores a 1300°C.

El combustible usado es glicina (NH_2CH_2COOH), que es el aminoácido más pequeño y de los menos costosos. Este compuesto puede actuar como agente quelante de iones metálicos por su extremo carboxílico y por su extremo amino, esta característica le permite coordinarse con eficacia diferentes iones metálicos, lo cual previene la precipitación de alguno de ellos y mantiene en solución una composición homogénea. La glicina forma parte de la reacción redox, es combustible y a la vez agente complejante.

La relación molar óptima combustible/oxidante para producir nanopartículas de óxido de cerio ha sido reportada en aprox. 0.56¹, la reacción alcanza temperaturas superiores a los 1000°C durante la autoignición de la mezcla de nitratos metálicos y combustible.

Durante la combustión Ce^{3+} es oxidado a Ce^{4+} . Recientemente se ha investigado la dependencia que tiene la relación combustible (glicina)/ oxidante (nitratos) con la obtención de polvos de óxido de cerio con características específicas². Se ha encontrado que con una relación deficiente de combustible respecto a los nitratos (0.56), podemos obtener polvos nanométricos de gran superficie, ya que una mezcla rica en combustible puede afectar las características del polvo negativamente, por ejemplo, al aumentar esta relación la temperatura de la flama que se produce durante la autoignición es mayor, por lo tanto el tamaño de grano crece debido a una parcial sinterización y por consecuencia reduce el área superficial. Este tipo de resultados se han encontrado para óxido de itrio en condiciones ricas de combustible para la reacción de combustión de citratos/nitratos y para óxido de torio.

Una relación deficiente en combustible es menos violenta y permite que se desarrolle un gran volumen de gases en la reacción durante la combustión disipando el calor y evitando el incremento en la temperatura. Esto impide la sinterización parcial del producto.

2.2 Compactación y sinterizado.

La conformación de un material cerámico es el proceso por el cual polvos cerámicos forman un cuerpo sólido con una geometría y estructura definida.

El primer paso para el conformado cerámico consiste en la compactación de los polvos por medio del prensado en moldes rígidos o flexibles aplicando presiones axiales o isostáticas.

Con la compactación se obtiene un cuerpo relativamente denso donde la porosidad del material disminuye aumentando el contacto superficial entre partículas.

Otro término usado en la preparación de cuerpos cerámicos es el sinterizado: este proceso consiste en aplicar un tratamiento térmico para adherir partículas y formar un cuerpo rígido. Esto ocurre gracias a fenómenos de transporte másico a nivel atómico; el sinterizado mejora la resistencia mecánica del material.

La sinterización es un proceso irreversible, que en estado sólido está gobernado por fenómenos de difusión. Los pasos básicos por los que se lleva a cabo el proceso de sinterizado son la formación de cuellos entre las partículas, la contracción de los poros y el crecimiento de granos. El proceso de sinterización se puede explicar en cuatro etapas las cuales están ilustradas en la figura 2.1 a y b.

La primera etapa inicia cuando existe contacto puntual entre dos partículas, la segunda etapa se refiere a la *formación de cuellos* entre las partículas que entraron en contacto, en este paso no hay aumento del tamaño de partícula fig. 2.1a, durante la tercera etapa los cuellos se hacen más largos, aumenta considerablemente el transporte de masa entre las partículas, disminuye el área superficial y se *contraen los poros*, la geometría de las frontera y de los poros controla la velocidad de la sinterización. Durante la cuarta etapa el *tamaño de grano aumenta* se sellan las partículas y disminuye el número de poros, esta etapa es la más larga del proceso de sinterizado.

Las principales variables que influyen en el proceso del sinterizado son: la composición del material, tamaño de las partículas, densidad inicial, atmósfera de sinterizado, tiempo, temperatura y rapidez de calentamiento.



Fig. 2.1. a Etapa formación de cuellos durante el sinterizado.

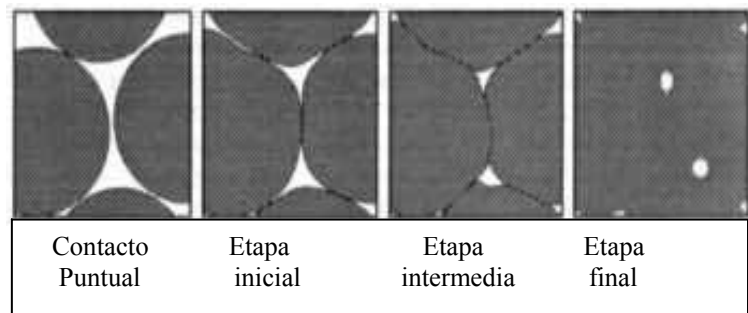


Fig. 2.1b Etapas del sinterizado.

2.3 Método para determinar la densidad de una cerámica²

El principio de Arquímedes nos dice: " Todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical hacia arriba igual al peso del fluido desalojado".

La fuerza de empuje es igual al peso del líquido desalojado, el empuje no depende ni del tamaño del recipiente donde está sumergido el objeto ni de la profundidad a que se encuentre el cuerpo. Un objeto sumergido completamente desplaza un volumen de líquido igual a su propio volumen.

El empuje hacia arriba es igual al peso del líquido desplazado, tomando estas consideraciones podemos determinar la densidad de una cerámica.

Una cerámica es un material sólido que presenta en algún grado porosidades, por lo tanto debemos conocer que cantidad del material corresponde a poros para el cálculo correcto de su densidad.

Usando el método de Arquímedes se puede determinar la densidad de la cerámica usando la siguiente formula:

$$\rho_c = W_1 * \rho_L / (W_3 - W_2)$$

Donde:

ρ_c , es la densidad de la cerámica, W_1 , es el peso de la cerámica, ρ_L es la densidad del líquido donde está sumergida la cerámica a la temperatura de trabajo, W_3 , es el peso de la cerámica húmeda y W_2 es el peso de la cerámica cuando está sumergida en el líquido.

2.4 Difracción de Rayos X (XRD)

2.4.1 Conocimientos básicos

Se sabe que en estado sólido existen dos tipos de estructuras, cristalina y amorfa. La forma cristalina es la que nos interesa para comprender como se desarrollo el método de difracción de rayos X (XRD), y poder caracterizar sustancias. Un material donde la posición de átomos se repite periódicamente en las tres dimensiones es llamado cristalino.

Si un cristal está constituido por pequeñas partículas que se repiten regularmente, podemos imaginar líneas paralelas en cada una de las tres dimensiones, que en los puntos de intersección construirán paralelepípedos del mismo tamaño, que se repetirán infinitamente en el cristal. Cada paralelepípedo se denomina celda unitaria, con ángulos α , β y γ y aristas características (a, b, c) observar figura 2.2.

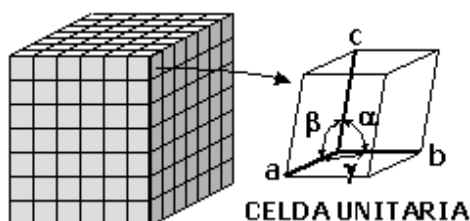


Fig. 2.2 Representación gráfica de celda unitaria

Algunas características que definen la celda unitaria son:

Parámetro de celda, número de coordinación, factor de empaquetamiento, densidad y el grupo espacial, que es el conjunto de transformaciones geométricas que mantienen inalterada una distribución periódica en el espacio.

Una sustancia cristalina posee elementos de simetría como lo son ejes de simetría, planos especulares, de deslizamiento, centros de inversión, etc., y estos tienen repercusión sobre el tipo de celda unitaria, por esta razón se conocen solamente siete, sistemas cristalinos, que se caracterizan por sus elementos de simetría, dichas celdas se muestran en la tabla 2.1

Cristalino	Ejes	ángulos entre ejes
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (Todos distintos de 90°)

Tabla 2.1 Siete sistemas cristalinos y sus características

Si se selecciona una celda unitaria basándose en elementos de simetría, es posible encontrar una celda que no resulte primitiva. Habitualmente se pueden encontrar celdas centradas en las caras, en el cuerpo ó en todas las caras, todas las posibilidades de encontrar estos tipos de estructuras en los siete sistemas cristalinos da como resultado solo catorce tipos de redes diferentes, conocidas como redes de Bravais, figura 2.3.

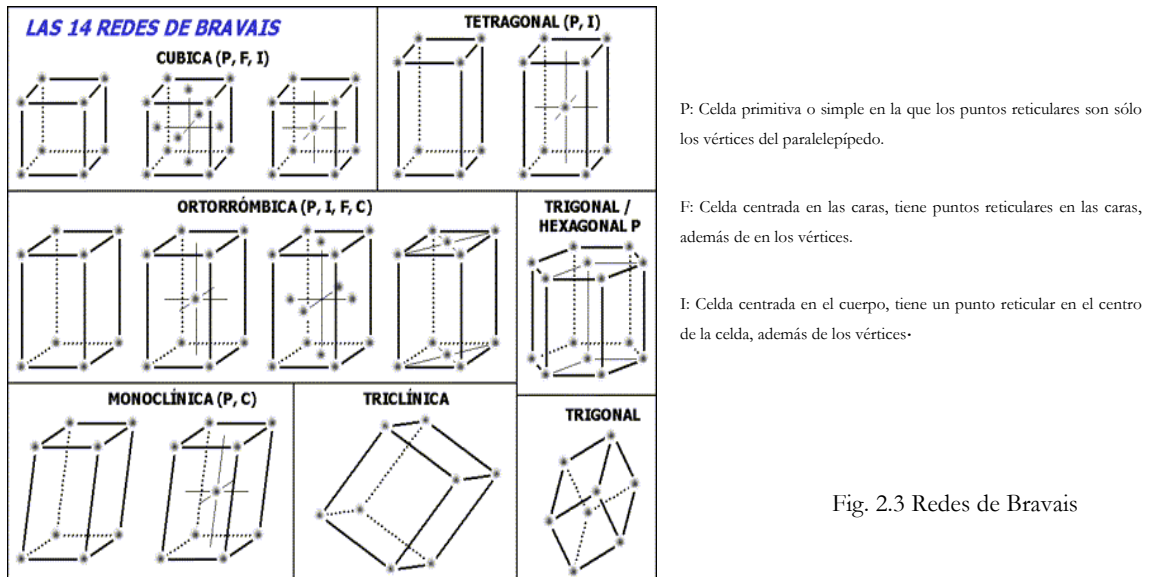


Fig. 2.3 Redes de Bravais

Si en una red definimos a ejes de coordenadas x, y, z , cuando son intersectados, podemos definir un plano a través de sus intersecciones. Un plano paralelo tiene su intersección en el infinito por lo cual se simplifica usando los recíprocos de las

intersecciones conocido como *índices de Miller*, representados con la notación (hkl), fig. 2.4.

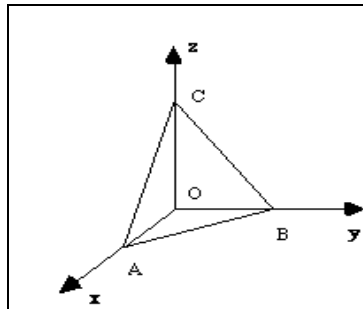


Fig. 2.4 Índice de Miller (1,1,1,)

Cada familia de planos está separada a una distancia d_{hkl} , llamada distancia interplanar que representa a una familia de planos paralelos equidistantes entre sí.

La importancia de que exista una periodicidad en la red cristalina radica en que se puede llevar a cabo la difracción de rayos X. El resultado será un patrón de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación electromagnética. Así cada familia de planos difractara la luz hacia una dirección del espacio, a este haz difractado se le asignaran los índices hkl del plano que lo produce.

2.4.2 Interferencia y Difracción

La interferencia es la combinación de dos o más frentes de onda que se encuentran en un punto en el espacio, cuando se combinan dos ondas armónicas de la misma frecuencia y longitud, pero diferente fase, la onda resultante tiene una amplitud que depende de la diferencia de fase.

Si la diferencia de fases es cero o un múltiplo de 2π , las ondas están en fase y se produce una interferencia constructiva, la amplitud resultante es la suma de las amplitudes individuales. Si la diferencia de fase es π o un múltiplo impar de π las ondas están desfasadas y la interferencia es destructiva, la amplitud resultante es la diferencia de las amplitudes individuales.

El fenómeno de difracción puede explicarse como la desviación que sufren las ondas cuando un frente de onda es obstruido por algún obstáculo. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

2.4.3 ¿Qué son los rayos X?

La denominación rayos X designa a una radiación descubierta por Wilhelm Röntgen a finales del s. XIX. La energía de los rayos X se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gama. Este tipo de radiación es altamente energética y es capaz de ionizar átomos. Los rayos X, son una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo. La longitud de onda de los rayos varía en un intervalo de 10^{-5} a 100 \AA .

2.4.4 Ley de Bragg

Después de que se descubrió que la longitud de onda de los rayos X es muy pequeña y que la estructura cristalina tiene una disposición periódica de planos atómicos, en 1912, von Laue sugirió que un cristal puede comportarse como una rejilla de difracción, siempre y cuando la longitud de onda de los rayos X y las posiciones atómicas del cristal sean similares, esto fue confirmado un poco después por Friedrich y Knipping. En la figura 2.5 se muestra un patrón de difracción de electrones.

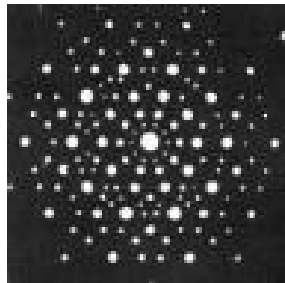


Fig. 2.5 Patrón de difracción de electrones de Laue.³

Cuando un haz de rayos X atraviesa un cristal, el haz emergente produce un patrón, conocido como patrón de von Laue, debido a la existencia de planos pertenecientes a la misma familia.

La condición para que los haces reflejados por un conjunto de planos paralelos produzca una señal es fácil de establecer. En la figura 2.6 se muestran dos planos a una distancia "d", el ángulo entre los planos y la dirección del haz es igual al ángulo θ de reflexión.

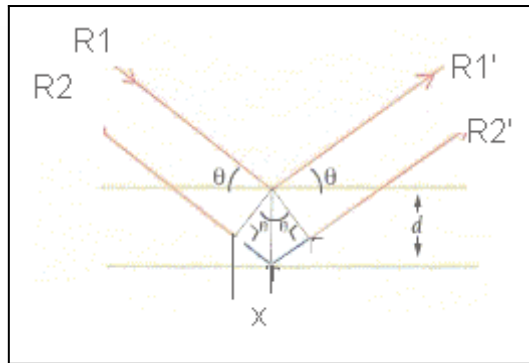


Fig. 2.6 Representación de la ley de Bragg.

El haz R1 es reflejado especularmente por el primer plano para dar al haz R1', de igual manera ocurre con el haz R2.

Para que R1 y R2 se refuercen deben estar en fase, esto se cumple si la distancia recorrida por R2R2' es igual a un número entero de longitud de onda del haz, la distancia adicional es $2x$, entonces:

$$2x = n \lambda \dots \dots \dots \text{ec. 2.1}$$

$$x = d \sin \theta \dots \dots \dots \text{ec. 2.2}$$

Esto significa que en función del espaciamiento entre los planos la condición para la interferencia constructiva es:

$$2d \sin \theta = n \lambda \dots \dots \text{para } n = 1, 2, 3, \dots \dots \text{ec. 2.3}$$

La ecuación 2.3 es conocida como ley de Bragg, y establece que el haz reflejado emergerá solo para aquellos ángulos donde se satisfaga esta condición. Esta ley además de ser la base de la cristalografía, explica el patrón de puntos de von Laue, de acuerdo a lo descrito, cada punto es una familia de planos que satisface la ley de Bragg.

2.4.5 Método de polvos

Un método sencillo para determinar distancias interplanares y estructuras cristalinas es el método de polvos, que consiste en reducir un cristal a polvo, el cual se coloca en una platina, que gira sobre un eje a diferentes ángulos, mientras un haz de rayos X incide en la muestra.

Como la muestra es policristalina, cada cristal está orientado a diferentes direcciones, algunos están colocados de tal forma que satisfacen la ley de Bragg y

se produce una señal; como la muestra está girando, en lugar de producirse un punto se genera un cono localizado a un ángulo 2θ , al patrón resultante se le conoce como difractograma de rayos X.

Los difractogramas de rayos X son muy útiles ya que por medio de estos es posible identificar compuestos cristalinos, determinar estructuras cristalinas, número de fases en una muestra, etc.

2.4.6 Tamaño de partícula

Se entiende como polvo cerámico un sólido que no presenta unión entre las partículas que lo conforman, el polvo cerámico se constituye por partículas principales o por aglomerados. Algunas propiedades del polvo cerámico como la morfología y el tamaño de partícula describen el comportamiento de la sustancia. La morfología afecta en propiedades como la adsorción, mojado y propiedades superficiales.

Para la manufactura de materiales cerámicos, el tamaño de partícula repercute en el sinterizado y las propiedades mecánicas del sistema, el tamaño de partícula puede determinarse usando XRD⁴.

La amplitud de los picos en difracción de rayos X para polvos cristalinos tiene relación con el tamaño del cristal de acuerdo a la ecuación de Scherrer (ec. 2.4).

$$T_p = k * \lambda / \theta_{1/2} \cos \theta_B \dots\dots\dots ec. 2.4$$

k es una constante con un valor aprox. 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación, $\theta_{1/2}$ es el ángulo de difracción en el punto medio del pico, θ_B es el ángulo de Bragg.

2.5 Microscopía electrónica

Un microscopio es un sistema óptico que forma la imagen ampliada de un objeto, la diferencia principal entre un microscopio de luz y un electrónico es la fuente de iluminación.

Mientras un microscopio de luz utiliza un haz de luz en el rango de las longitudes de onda del visible, el microscopio electrónico emplea un haz de electrones de longitud de onda muy corta que permite obtener una mejor resolución.

En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos surgen señales que son captadas.

Cuando un haz de electrones incide en la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios, electrones Auger, rayos X, etc. Todas estas señales nos permiten obtener información sobre la muestra.

2.5.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La técnica de SEM consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y usando un detector apropiado, registrar el resultado de esta interacción, las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o retrodispersados emitidos después de la interacción con la muestra de un haz entre 5 y 300 keV.

Si la muestra emite una gran cantidad de electrones secundarios se puede establecer un buen contraste en la imagen y aporta información sobre el relieve de la superficie muestra.

Los electrones retrodispersados nos dan información sobre la composición de la muestra en diferentes zonas del material.

Los rayos X que se generan de bombardear una muestra con electrones nos permiten identificar los elementos presentes y su concentración.

Un requisito importante que deben tener las muestras que se observan por SEM es que sean conductoras y estén exentas de líquidos.

Un SEM consta de un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío.

El haz de electrones atraviesa la columna y llega a la muestra, un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz y de la interacción de los electrones con la muestra se producen las señales que son captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. En la figura 2.7 se muestra un SEM.



Fig. 2.7 Microscopio electrónico de barrido⁵

2.5.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido básicamente por un cañón de electrones, sistema de lentes y una pantalla fluorescente, todos estos componentes están colocados en un columna que se encuentra al alto vacío. Fig. 2.8.

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la ultra estructura de un material, entre las aplicaciones de TEM están:

- * Determinación de la estructura cristalina.
- * Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
- * Identificación de planos cristalinos.
- * Determinación de tamaños de partícula.



Fig. 2.8 Microscopio electrónico de transmisión⁶

2.6 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Es un instrumento mecánico-óptico capaz de detectar fuerzas muy pequeñas. Cuando analiza muestras, detecta alturas sobre una punta de forma piramidal que esta acoplada a un sistema muy sensible al efecto de las fuerzas.

El AFM trabaja llevando la punta del cantilever muy cercana o en contacto con la superficie de la muestra, generándose una fuerza iónica repulsiva y la punta es doblada hacia arriba.

La cantidad de doblamiento medida por un láser que se refleja en un fotodetector sirve para calcular la fuerza. Este tipo de movimientos de la punta se reflejan como la topografía de la muestra.

La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta y la muestra son muy cercanas, un sistema piezoeléctrico acoplado a una computadora es el encargado de controlar el barrido de la punta en tres dimensiones. En la figura 2.9 se muestra el funcionamiento de un AFM.

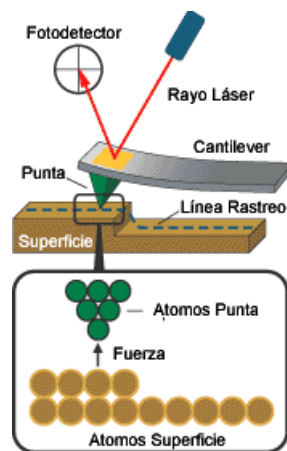


Fig. 2.9 Funcionamiento de AFM⁷

Una ventaja de este tipo de microscopios es que analiza superficies y genera imágenes de nanómetros de resolución, sin necesidad de usar alto vacío ni que las muestras sean conductoras ya que su funcionamiento se basa en principios ópticos y mecánicos.

2.7 Espectroscopia de impedancia (IS)

La espectroscopia de impedancia es una técnica muy utilizada para la caracterización eléctrica de una amplia variedad de materiales, su importancia

radica en que es capaz de distinguir las características eléctricas de diferentes zonas del material.

La impedancia (Z) es la relación entre el voltaje alterno (V) y la corriente alterna (I) como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{I} = I_0 e^{-i\omega t} \quad \text{ec2.5}$$

Donde:
 ω es la frecuencia angular
 t es el tiempo
 φ es la fase

$$\mathbf{V} = V_0 e^{-i(\omega t + \varphi)} \quad \text{ec....2.6}$$

$$\mathbf{Z} = \frac{V_0 e^{-i(\omega t + \varphi)}}{I_0 e^{-i\omega t}} = \frac{V_0}{I_0} e^{-i\varphi} \quad \text{ec.....2.7}$$

La ecuación 2.7 se puede escribir usando la identidad de Euler.

$$\mathbf{Z} = Z_0 (\cos \varphi - i \sin \varphi) \quad \text{ec.....2.8}$$

Donde:

$$\mathbf{Z}_0 = \frac{V_0}{I_0} \quad \text{ec.....2.9}$$

Como se muestra, la impedancia es una cantidad compleja que puede describirse en su parte real;

$$Z' = Z_0 \cos \varphi \quad \text{ec....2.10}$$

y en su parte imaginaria.

$$Z'' = -Z_0 \sin \varphi \quad \text{ec....2.11}$$

El modelo más sencillo para una electrocerámica se entiende como componentes resistor-capacitor (RC) atribuidos a diferentes zonas del material conectados en serie (Fig. 2.10).

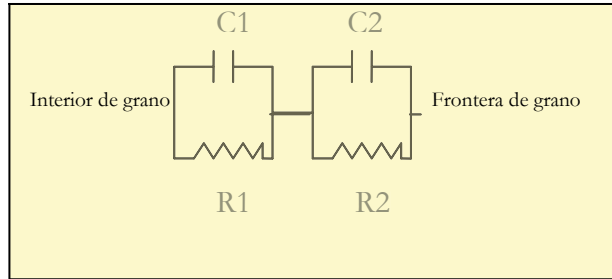


Fig 2.10 Modelo de una electrocerámica mediante un circuito con componentes RC en serie.

Los equipos de impedancia pueden trabajar en un intervalo de frecuencias que va desde 10^{-2} a 10^7 Hz. Para cada frecuencia hay un valor de impedancia real y un valor imaginario, los resultados obtenidos de un analizador de impedancia se grafican en un diagrama de Argand o Cole-Cole, en estos se representa la parte imaginaria contra la parte real, para cada componente RC se obtiene un semicírculo.

La conductividad total de un material puede calcularse a partir de la suma de las resistividades de las diferentes regiones del material, ya que se conoce que la impedancia es igual a la resistencia para un resistor.

$$Z = R \quad \text{ec.....2.12}$$

La impedancia de un capacitor está dada por la ecuación 2.13. En la frecuencia angular máxima que corresponde al punto más alto para cada semicírculo generado en un diagrama de Argand, el valor de la capacitancia puede decirnos que tipo de región es responsable de esas propiedades, ya que se conocen los ordenes de magnitud característicos para cada zona (Tabla 2.2).

$$Z = \frac{-i}{\omega C} \quad \text{ec...2.13}$$

Capacitancia (F)	Fenómeno
10^{-12}	Interior de grano
10^{-11}	Segunda fase
$10^{-11} - 10^{-12}$	Frontera de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Capa superficial
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

Tabla 2.2⁸ Valores de capacitancia característicos para diferentes zonas.

2.8 Pruebas de corriente directa con cuatro puntas

La prueba eléctrica de cuatro puntas usando corriente directa es muy sencilla ya que se basa en la ley de Ohm.

La función de los electrodos externos es introducir una corriente conocida y en los internos se mide la diferencia de potencial generada. La resistencia de la muestra se obtiene directamente de la ley de Ohm.

$$R = V / I \quad \text{.....ec. 2.14}$$

Para asociar la resistencia del material con la resistividad (ec. 2.15) es necesario considerar factores geométricos como el área transversal y la longitud donde se genera la diferencia de potencial.

$$\rho = R(A/L) \quad \text{.....ec. 2.15}$$

A su vez la conductividad (ec. 2.16) está definida como el inverso de la resistividad y tomando mediciones a diferentes temperaturas es posible determinar el comportamiento eléctrico de las muestras

$$\sigma = 1/\rho \quad \text{.....ec. 2.16}$$

-
- ¹ R.D: Purohit, B.P. Sharma, A. K. Tyagy, Mater. Res. Bull. 36 (2001)2711-2721.
 - ² James J.T., Berard M.F., Ceramics Industrial Processing and testing, The Iowa State Univer. Press, Iowa,1972,p 97.
 - ³ www.lectura.ilce.edu.mx:3000/./150/htm/sec_15.htm
 - ⁴ Segal D. "Chemical synthesis of advanced materials". Cambridge University Press., 148-155
 - ⁵ www.niluan.es/investigacion/microscopia
 - ⁶ www.tecnicaenlaboratorios.com
 - ⁷ www.fisica.uh.cu/bibvirtual/fisica%20general/microscopios/AFM.html
 - ⁸ Irvine T.S., Sinclair C.D., West R. A. Adv. Mater.3 (1990) 132-139.

Capítulo 3

Protocolo

Experimental

3.1 Síntesis por combustión. *Establecimiento de la reacción*

Se mezclan $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ R.A. Aldrich pureza 99.9% y glicina 99% en las relaciones molares requeridas usando la mínima cantidad de agua desionizada hasta obtener una solución transparente. Esta disolución se deshidrata a 90°C en una parrilla de calentamiento para remover el exceso de disolvente hasta obtener un líquido viscoso transparente.

Después de la formación del líquido viscoso la temperatura debe aumentarse hasta aprox. 300°C. En este paso, en el líquido viscoso se forman burbujas grandes y se desarrolla repentinamente un gran volumen de gases producto de la reacción hasta la autoignición. El tiempo de la reacción es muy corto 3- 5 segundos, con el desarrollo de una gran flama.

Como la reacción de combustión es violenta y se desprenden gases tóxicos (como óxidos de nitrógeno), es necesario que se lleve a cabo en campana y que la

reacción de combustión se lleve a cabo dentro de un tubo de vidrio con 1m de alto cubierto por un tamiz de acero inoxidable en la parte superior, fig. 3.1.

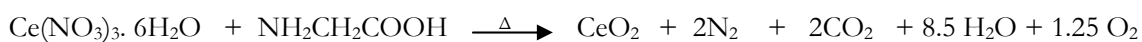


Fig. 3.1 Dispositivo en el que se llevo a cabo la síntesis por combustión, en la parte superior se coloca un tamiz para evitar perdidas del producto.

Para descomponer totalmente residuos de glicina y nitratos, los polvos son calcinados durante 1 h a 550°C para obtener el producto puro.

Las reacciones con material dopante se hicieron con $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ R.A. Se mezclan ambos nitratos en el porcentaje mol correspondiente y se sigue el mismo procedimiento descrito para la combustión.

La reacción de combustión nominal que se lleva a cabo es la siguiente:



Como producto de la reacción se obtienen polvos esponjosos extremadamente finos de color amarillo claro.

3.2 Caracterización de polvos

A partir de este punto todos los polvos obtenidos fueron analizados por XRD ya que esta técnica es un herramienta invaluable, permite determinar el número de fases presentes, distancias interplanares, parámetros de celda y los tamaños de partícula.

El equipo usado fue un difractómetro de rayos X Siemens D5000 con radiación $Cu-K\alpha$, $\lambda=1.5406\text{Å}$, 35KV y 30mA.

El ángulo de difracción se midió de 2 a 110 en 2θ , con intervalo de $0.02^\circ/0.4\text{seg}$.

Los polvos se montan en una platina con una cavidad donde la superficie es razada para evitar orientaciones preferidas y minimizar los errores en las intensidades de los picos de difracción.

3.2.1 Relación óptima combustible /oxidante

Ya implantada la reacción de combustión es importante encontrar las condiciones óptimas combustible/oxidante que permita la obtención de polvos con un tamaño de partícula muy pequeño. Por lo cual se realizó la reacción de combustión con diferentes proporciones glicina/nitratos. Las proporciones fueron:0.56,0.8,0.9,1.0.

3.2.2 Determinación de fases presentes, parámetros de red y tamaño de partícula.

En óxido de cerio es factible la reducción y a la formación de soluciones sólidas, esto se refleja en la variación de los parámetros de red. En este trabajo el material dopante es óxido de itrio, los datos reportados en la literatura¹ acerca de la variación del parámetro de red del óxido de cerio con respecto a la cantidad de dopante se muestra en la tabla 3.1.

Especie	Parámetro de red Å
CeO_2	5.4124
$Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	5.408
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$	5.404
$Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$	5.400

Tabla 3.1 Variación del parámetro de red con respecto a la cantidad de Y_2O_3 , reportados en la literatura.

Las fases que esperamos encontrar usando XRD son de óxido de itrio² y óxido de cerio, los difractogramas se simularon usando el programa CaRIne crystallografy V 3.1, se muestran en las figuras 3.2 y 3.3.

Uno de los objetivos es obtener soluciones sólidas de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x=0.1,0.2,0.3$. Adicionalmente, con la finalidad de confirmar si los granos resultantes de la reacción de combustión están dopados o son una mezcla de los dos óxidos formados. Se realizó la síntesis por combustión para obtener polvos con

¹ JPDS International Centre for Diffraction data. 2001, ICSD # 072155, 028808, 028809, 028810

² ICSD # 16394. Acta crystallografica B (24, 1968-38,1982)

la composición $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ y aparte se mezclaron mecánicamente óxido de itrio y óxido de cerio simulando este dopaje.

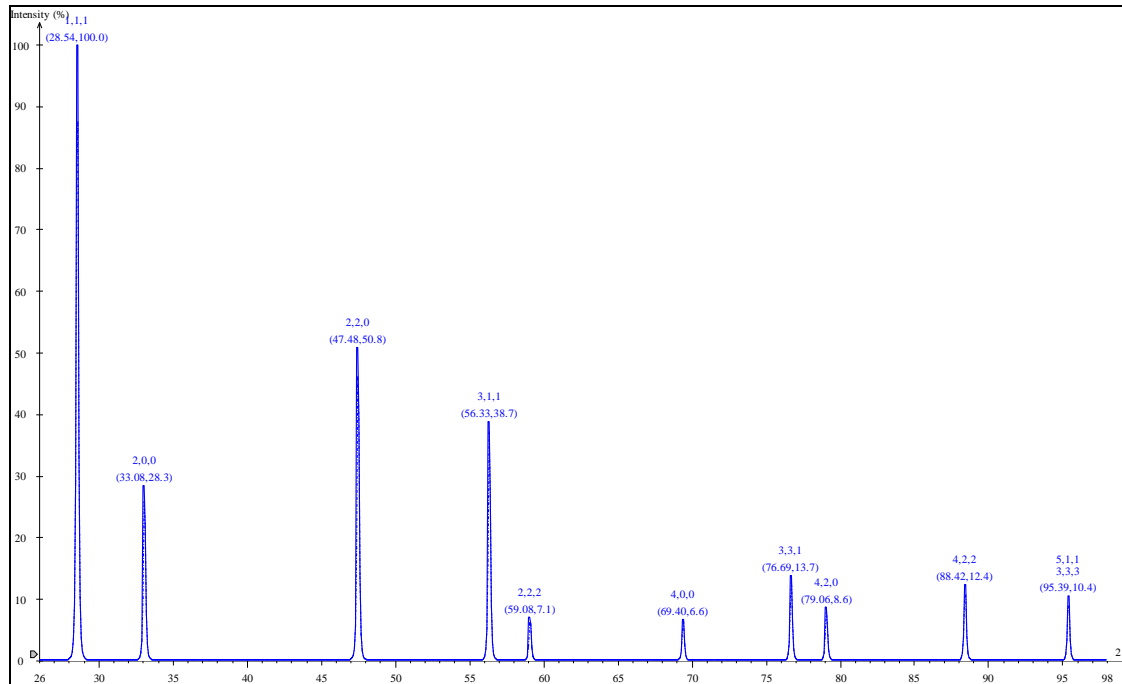


Fig. 3.2 Difractograma de CeO₂ simulado por CaRIne crystallografy V 3.1, en la parte superior de cada reflexión se encuentra el plano al que corresponde y entre paréntesis esta el ángulo de reflexión y la intensidad relativa respectivamente.

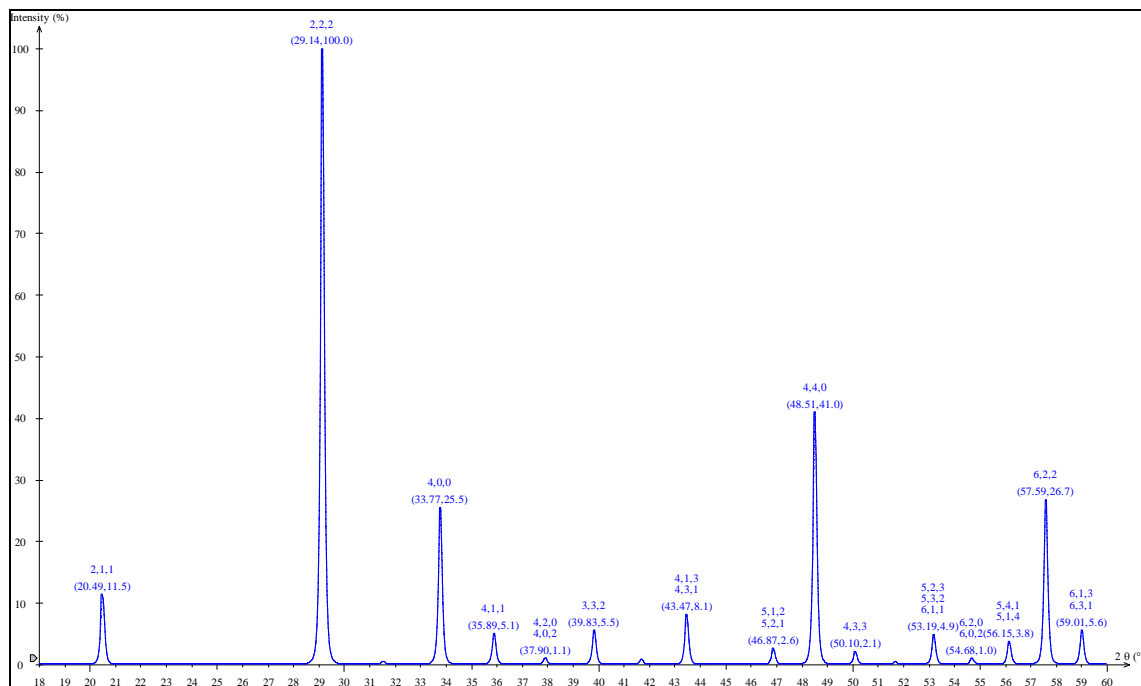


Fig. 3.3 Difractograma de Y₂O₃ simulado por CaRIne crystallografy V 3.1, en la parte superior de cada reflexión se encuentra el plano al que corresponde la reflexión y entre paréntesis esta el ángulo de reflexión y la intensidad relativa respectivamente.

Se calcularon los valores de parámetro de celda para cada especie sintetizada usando las distancias interplanares obtenidas por XRD y el programa UNIT CELL³, el cual trabaja usando mínimos cuadrados.

De los difractogramas se calcularon los tamaños de partícula por el método de Scherrer de la siguiente forma:

Se usó la reflexión más intensa correspondiente al plano 111, se ajusta este cono de difracción a una función lorentziana, del ajuste se conoce el ángulo de difracción $\theta_{1/2}$ que es en el punto medio del pico y θ_B que es el ángulo de Bragg. Se usó NaCl como estándar interno, el cual se mezcló 5% en mol con respecto a las muestras.

3.3 Compactación y sinterizado

La compactación de los polvos se realizó con presión uniaxial en una pastilladora de acero inoxidable, para este tipo de prensado las etapas a seguir para la obtención de un polvo cerámico compactado rígido y estable son:

- ♣ Llenar uniformemente la cavidad del molde, con aprox. 1g de muestra, el diámetro de la pastilladora es 1.3 cm.
- ♣ Compactar, con una fuerza inicial de 3 ton. se deja relajar el sistema por un minuto y se vuelve a compactar a 3 ton. La presión ejercida a los polvos es de 268.5 MPa.
- ♣ La extracción del polvo cerámico compactado.
- ♣ Pesar el polvo cerámico compactado y medir las dimensiones para estimar la densidad del cuerpo verde.

Los polvos cerámicos compactados se sinterizaron bajo diferentes tratamientos térmicos y las densidades finales de las pastillas se calcularon de acuerdo con el principio de Arquímedes, el procedimiento consistió en:

- ♣ Pesar la cerámica en una balanza analítica.
- ♣ Humedecer por diez minutos en un recipiente conectado a una bomba de vacío para facilitar la salida del aire contenido en las porosidades, la cerámica debe estar suspendida de manera que toda la superficie esté en contacto con el agua.
- ♣ Posteriormente, en la balanza analítica, la cerámica se sumerge de nuevo en agua y se registra únicamente el peso de ésta, en este punto es muy importante tomar la temperatura del líquido con exactitud y consultar el valor de la densidad.
- ♣ En seguida se seca perfectamente la superficie de la pastilla y se pesa nuevamente.

³ Unit cell

3.4 Técnicas microscópicas

3.4.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para la caracterización por TEM se usó un microscopio Jeol 1200EX que funciona con una aceleración de electrones en un rango de 100–120 kV y 75–80 pA en una longitud de cámara de 100 cm.

Por esta técnica se analizaron polvos, los cuales se montaron en rejillas de Cu de 300 mesh.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Por microscopía electrónica de barrido se estudió la fractura de pastillas, se usó un microscopio Leica–Cambridge, Stereoscan 440, opera en condiciones de 20 kV y corriente en un rango de 100 pA a 1000 pA.

3.4.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Ya que las aplicaciones de este material es en dispositivos electroquímicos se estudiaron con AFM las muestras más densas.

El microscopio de fuerza atómica usado fue JSPM–4210 Scanning Probe Microscope JOEL fue usado en el modo Tapping™, en condiciones atmosféricas de operación; el barrido sobre la superficie de cada muestra se realizó con cantilevers de silicio, CSC 21/25–NSC 15/25 Ultra–Sharp.

3.5 Técnicas de caracterización eléctrica.

3.5.1 Espectroscopia de impedancia (IS)

Para la caracterización eléctrica de las pastillas, se usó espectroscopia de impedancia con un analizador de impedancia HP4192A en un intervalo de 5 a 13 MHz, todas las muestras se midieron en aire en un intervalo de temperaturas de 100°C–400°C.

La prueba del equipo fue el punto de partida para realizar la caracterización eléctrica, para lo cual se montó en una caja metálica un circuito equivalente a una

electrocerámica, uniéndose dos elementos RC con valores de resistencia y capacitancia conocidos.

Para realizar estas mediciones, las pastillas se cortan y se miden sus dimensiones, después se coloca pintura conductora de platino TR-7905 (de Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), por dos caras del material cuidando que no tuvieran contacto, posteriormente se adhieren laminillas de platino como electrodos recociendo a 900°C por 3 horas.

Las muestra con los electrodos se montan en el interior de una mufla para realizar las mediciones, usando un termopar para evaluar las temperaturas. Es importante esperar entre medición y medición a que se alcance el equilibrio térmico.

Todos los resultados fueron graficados en diagramas de Argand y con ayuda del programa LEVWMN de Ross Mcdonald y Andriy Gorkovenko de Kiev se hizo ajustaron los resultados.

Para la parte capacitiva de estos materiales se calculó la constante dieléctrica para las diferentes proporciones de dopante. Dado que para un capacitor de placas paralelas con dieléctrico la capacitancia esta dada por la ecuación 3.1

$$C = \kappa \epsilon_0 (A/d) \dots\dots\dots ec. 3.1$$

Donde κ es la constante dieléctrica, ϵ_0 es la constante de permitividad en el vacío, A es el área transversal y d es la distancia entre placas paralelas.

3.5.2 Pruebas de corriente directa (DC)

Para poder realizar la caracterización eléctrica usando corriente directa, la preparación de las muestras consiste en amarrar cuatro electrodos de platino (ver fig. 3.4) recubiertos por pintura conductora de platino TR-7905 (de Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), recocidos a 900°C por 3 horas. Los electrodos están colocados simétricamente en la barra del material.

Es necesario conocer las dimensiones de la muestra como área transversal y la longitud entre los electrodos, para hacer los cálculos de conductividad.

La muestra se coloca en el interior de una mufla en un sistema impermeable a gases, permitiendo el análisis del comportamiento eléctrico en diferentes atmósferas. El intervalo de temperaturas de trabajo fue de 700-1000°C.

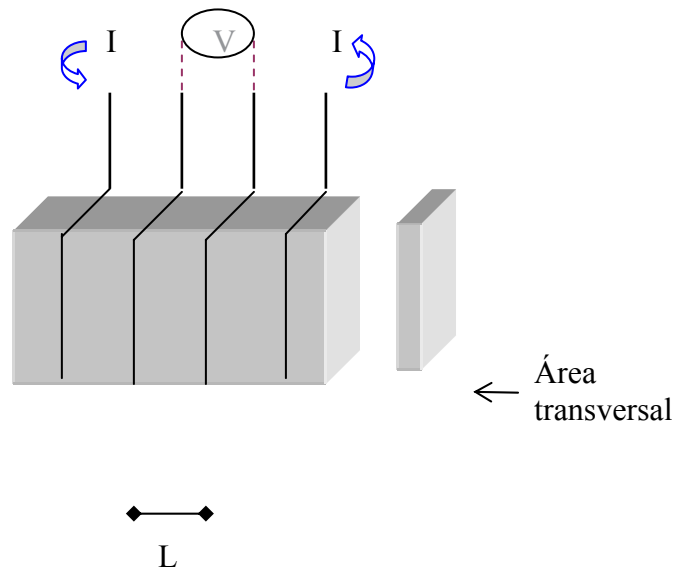


Fig. 3.4 Montaje de las muestras para pruebas de corriente directa, por los electrodos externos pasa un valor de corriente conocida y por los internos se mide la diferencia de potencial generado.

En cada temperatura de trabajo se varía la corriente desde $3\mu A$ a $100mA$ con una fuente de corriente Lakeshore 120, y para cada valor de corriente se midió la diferencia de potencial generada con un multímetro Agilent 34401A.

3.6 Lámpara de Nernst

Se construyó una lámpara de Nernst usando óxido de cerio dopado, la finalidad de este experimento es verificar que la zirconia estabilizada y el óxido de cerio dopado comparten propiedades de incandescencia.

La construcción consistió en sujetar con dos electrodos de platino a una barra de $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-δ}$ recubiertos por pintura conductora de platino TR-7905 de Tanaka Kikinokogy K.K. recocidos a $900^{\circ}C$ por 3 horas.

Se ensambló el siguiente circuito y se hicieron mediciones de corriente eléctrica y voltaje de incandescencia, figura 3.5.

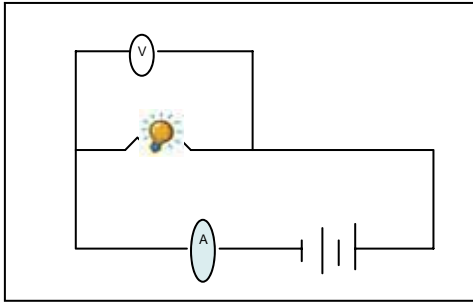
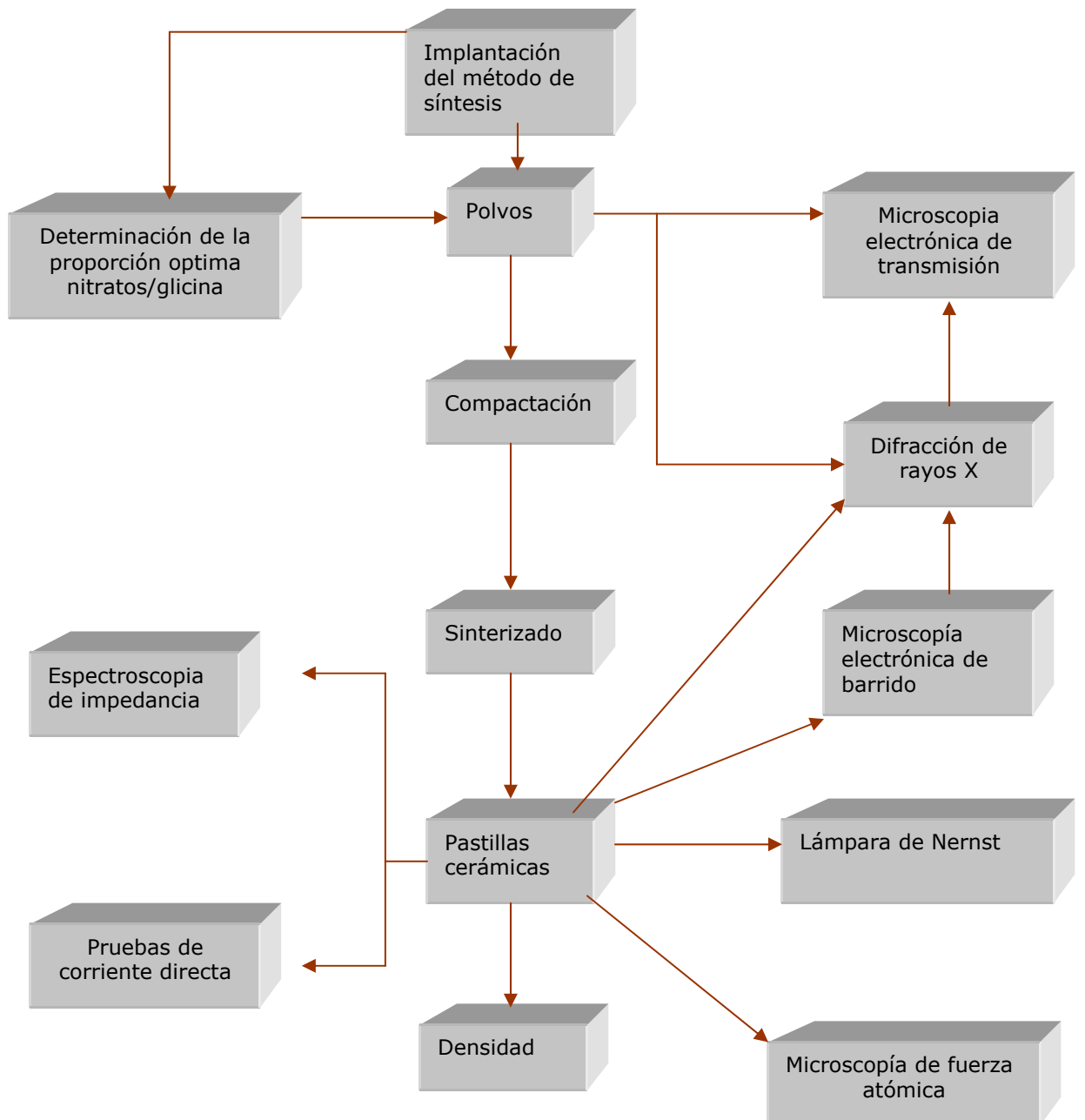


Fig. 3.5 Circuito montado para las pruebas en $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ como lámpara de Nernst

Se resume en el diagrama el protocolo experimental llevado a cabo para la realización de esta tesis.



Capítulo 4

Resultados

4.1 Relación óptima glicina/ nitratos

Para la manufactura de materiales cerámicos densos es muy importante partir de un polvo con un tamaño de partícula muy pequeño porque facilita el proceso de sinterizado.

Las proporciones probadas glicina/nitratos usando la síntesis por combustión para determinar cual arroja tamaños de partícula más pequeños fueron: 0.56, 0.8, 0.9, 1.0.

Se encontró que conforme aumenta la relación glicina/nitratos la anchura de los picos de difracción disminuye, en XRD sabemos que una señal ancha en una muestra cristalina, tiene como significado físico que los tamaños de partículas son muy pequeños. En la figura 4.1 se observa la ampliación del pico correspondiente al plano 111.

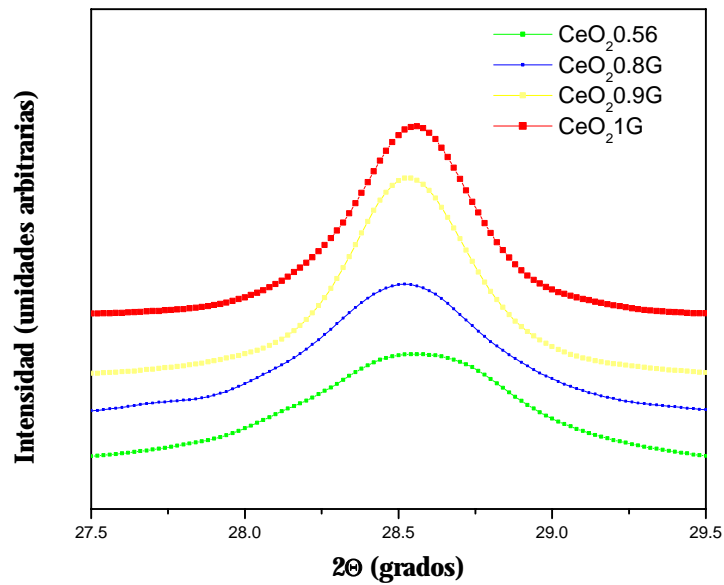


Fig. 4.1 Variación de la anchura del pico correspondiente al plano 111 con respecto a la cantidad de glicina en la reacción de combustión

4.2 Difracción de rayos X

4.2.1 Determinación de fases presentes

Es importante determinar si durante la reacción de combustión el óxido de itrio forma una solución sólida con el óxido de cerio; se espera que esto ocurra ya que la reacción alcanza temperaturas superiores a 1000°C.

Para este fin se sintetizó CeO_2 y la serie $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x=0.1,0.2,0.3$, por duplicado y se compararon los difractogramas (Fig.4.2). Observándose una única fase correspondiente a óxido de cerio aun en las soluciones sólidas.

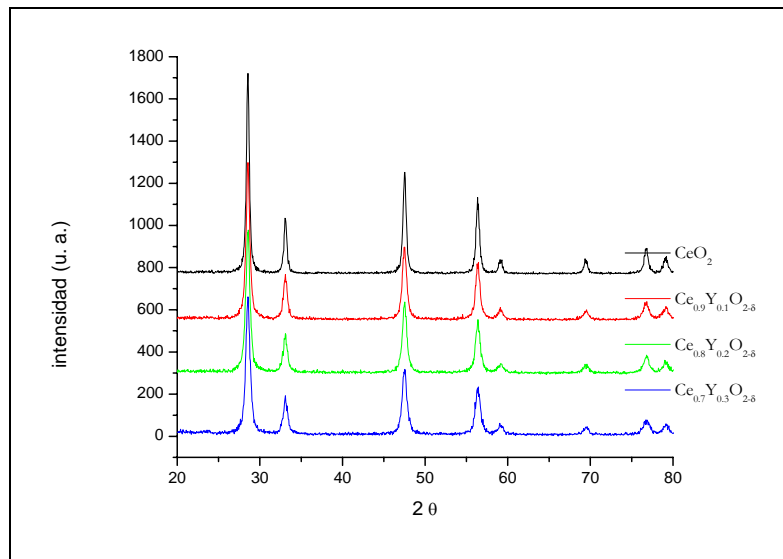


Fig. 4.2 Difractogramas de óxido de cerio puro y dopado. La única fase que se detecta es la correspondiente a óxido de cerio.

En la figura 4.3 se muestra el difractograma experimental obtenido de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ comparado contra el de óxido de itrio reportado¹, se nota que las reflexiones características correspondientes a la fase de óxido de itrio no se encuentran.

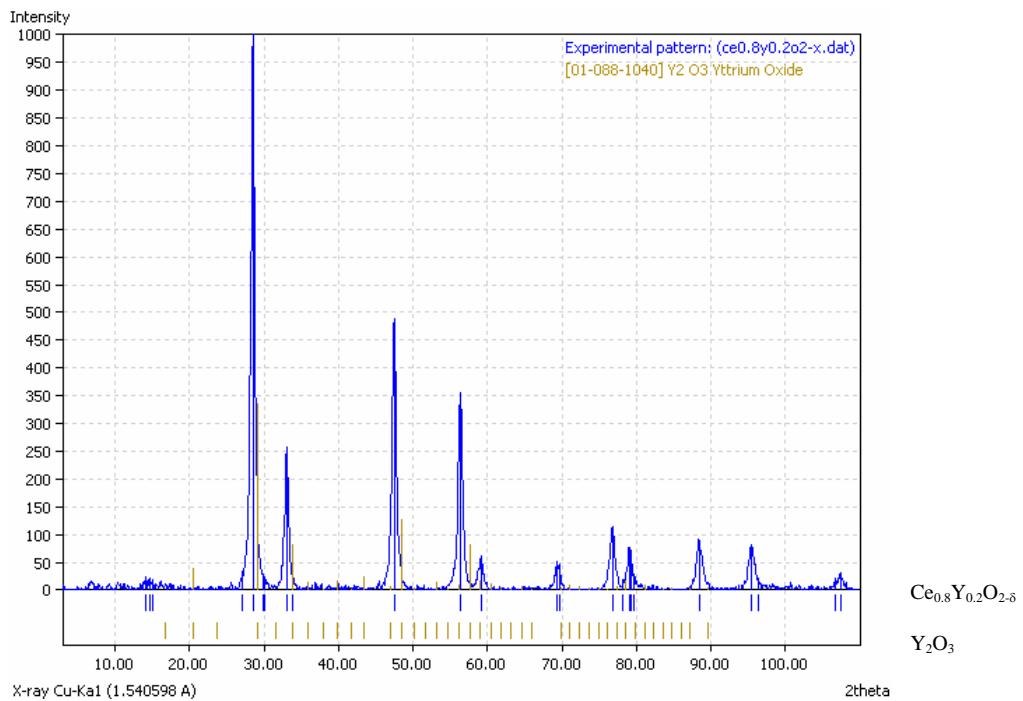


Fig. 4.3 Difractograma de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ en azul, las reflexiones características para el óxido de itrio se muestra en color amarillo.

En la figura 4.4, se muestran los difractogramas de la mezcla mecánica (80% CeO_2 + 20% Y_2O_3) y los polvos resultantes de la reacción de combustión. Se esperaba que en la mezcla mecánica se observaran los patrones de difracción de óxido de cerio y óxido de itrio, sin embargo sólo se distingue la fase de óxido de cerio.

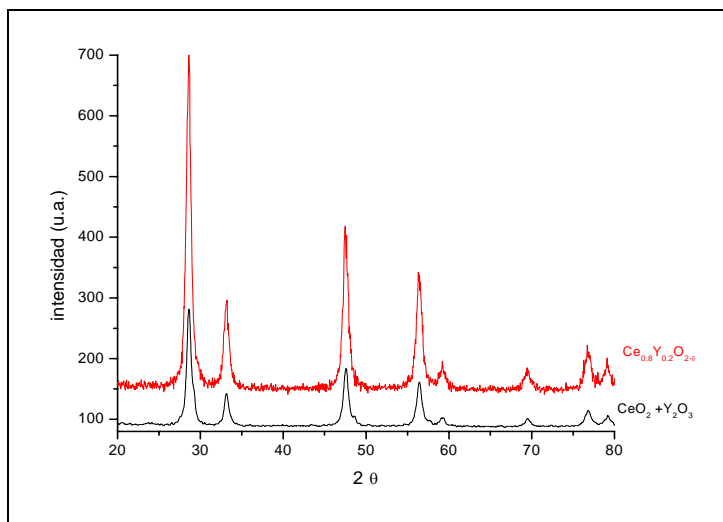


Figura 4.4. Difractogramas de la mezcla mecánica (80% CeO_2 + 20% Y_2O_3) y los polvos resultantes de la reacción de combustión. No se observa en patrón de difracción del Y_2O_3 .

Con base en esto no se puede determinar si el óxido de itrio dopa el material, porque no se observan las dos fases que constituyen la mezcla. Lamentablemente en la literatura científica se asume que si las reflexiones de Y_2O_3 no aparecen en el difractograma entonces éste se encuentra disuelto en la red cristalina de CeO_2 . Aquí demostramos que el Y_2O_3 no es detectable bajo estas condiciones.

4.2.2 Tamaños de partícula y parámetros de red

De los difractogramas obtenidos por XRD fue posible determinar el tamaño de partícula por el método de Scherrer. En la figura 4.5, se muestra un difractograma de la mezcla mecánica de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ y NaCl como estándar interno. Todos los resultados se resumen en la tabla 4.1.

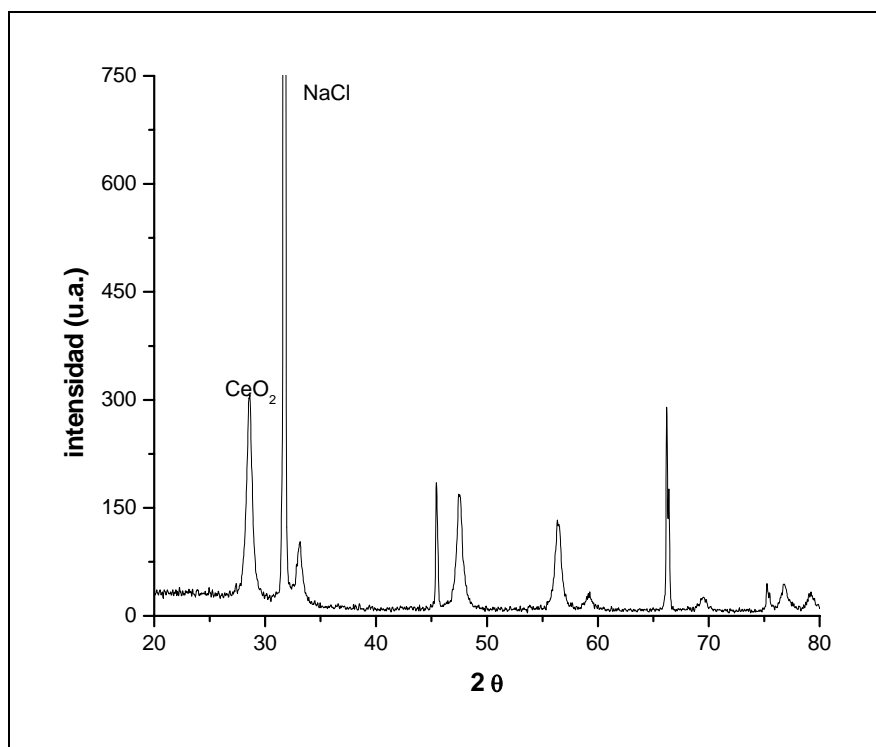


Fig. 4.5 Difractograma usado en la determinación de tamaño de partícula la muestra corresponde a $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ usando NaCl como estándar interno.

Especie	Tamaño de partícula (nm)	Parámetro de celda Å
CeO_2	14	5.4004 +/- 0.0013
CeO_2	20	5.4009 +/- 0.0002
$Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	10	5.4101 +/- 0.0024
$Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	14	5.4092 +/- 0.0050
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$	9	5.4074 +/- 0.0022
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$	14	5.4080 +/- 0.0060
$Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$	12	5.4130 +/- 0.0045
$Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$	14	5.4072 +/- 0.0004
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$	15	5.4059 +/- 0.0007
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$	13	5.4093 +/- 0.001

Tabla 4.1. Tamaños de partícula determinados por el método de Scherrer y parámetros de celda calculados.

En la tabla anterior se puede notar que la síntesis por combustión no es un método reproducible a pesar de que las condiciones experimentales no difieren mucho, se obtienen un intervalo de 9-20 nm en los tamaños de partícula.

En lo que respecta a los parámetros de red, en la figura 4.6, se cotejan los resultados para la serie hecha por duplicado de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$.

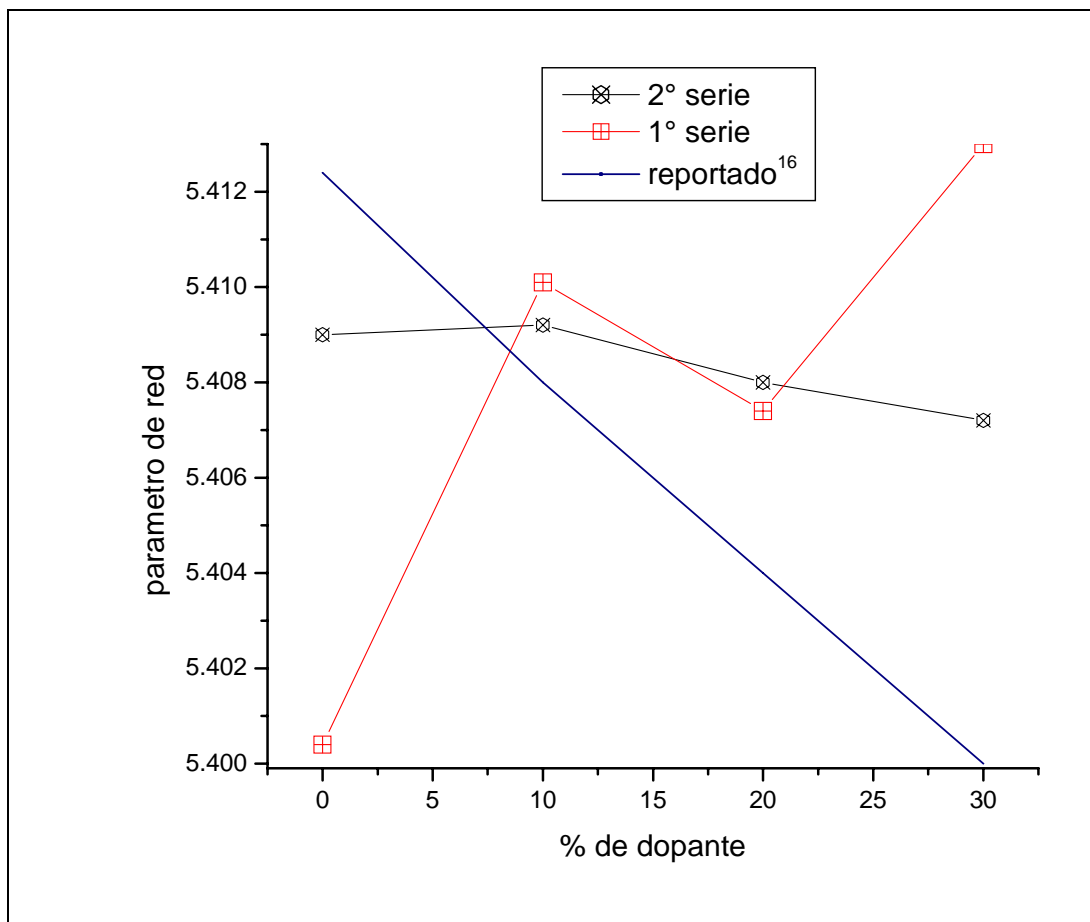


Figura 4.6 Relación entre los parámetros de celda y cantidad de dopante.

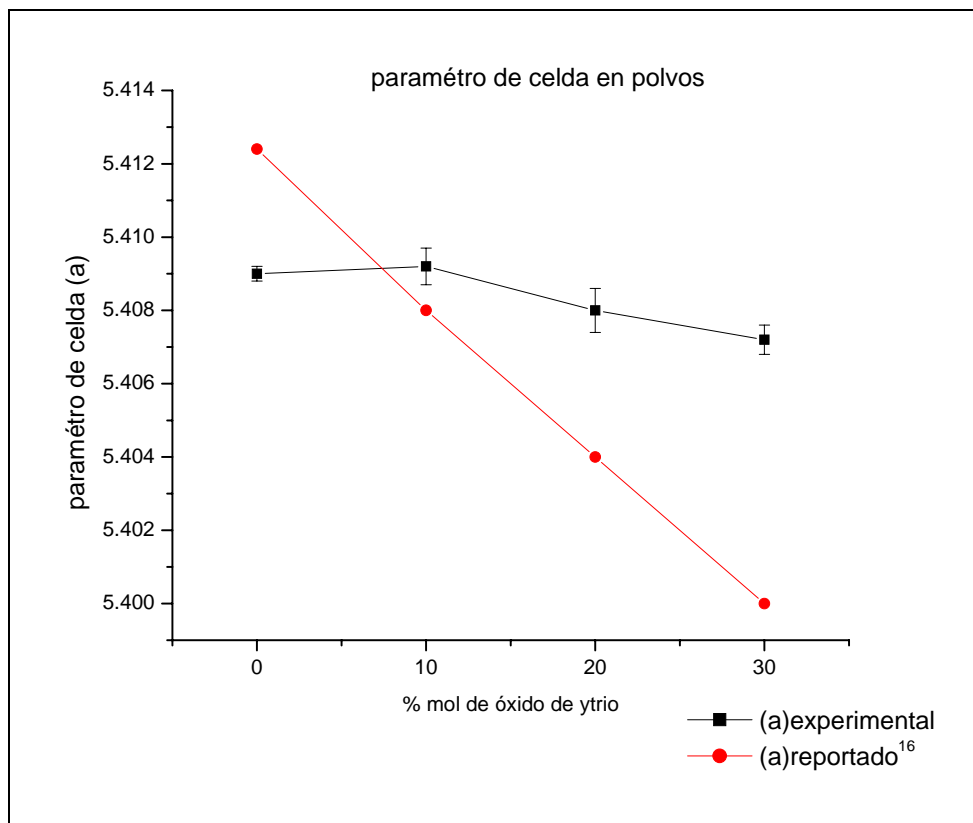


Fig. 4.7 Porcentaje de dopante vs parámetro de celda en polvos.

En la figura 4.7, se muestra comparativamente la 2ª serie con los datos reportados en la literatura¹⁶, si bien se nota una tendencia de disminución del parámetro de red con respecto a la cantidad de dopante no es posible afirmar que el itrio ha entrado a la estructura cristalina del óxido de cerio.

4.2.3 Parámetros de celda en pastillas

Durante del sinterizado es conocido que el tamaño de partícula aumenta, este cambio se muestra en la fig. 4.8, en la cual se exponen dos difractogramas, el superior corresponde a una pastilla y el inferior corresponde a polvos, puede distinguirse claramente que al sinterizar el material las señales se hacen más finas, esto significa que los tamaños de partícula han aumentado.

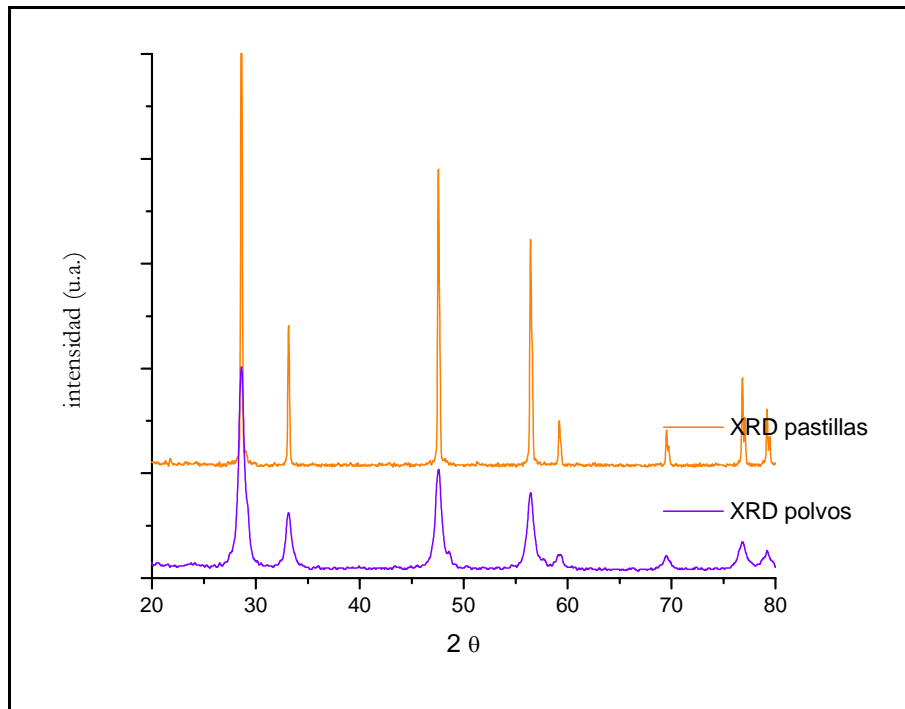


Fig. 4.8 Difractogramas (CeO_2) de polvos y pastilla.

Asimismo las pastillas cerámicas obtenidas después del sinterizado fueron analizadas por XRD, los parámetros de celda se pueden observar en la tabla 4.2.

Pastilla (clave de la muestra)	Parámetro de celda (Å)	Método de sinterizado
CeO_2	5.3984 +/- 0.002	1h * 1250°C
$Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	5.3956 +/- 0.0025	1h * 1250°C
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$	5.3951 +/- 0.0018	1h * 1250°C
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ (CeZY1)	5.3986 +/- 0.0006	3h * 1150°C
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ (CeZY2)	5.3993 +/- 0.0011	5 min. * 1250°C
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ (CeZY3)	5.4000 +/- 0.0014	3h* 800°C
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ (CeZY4)	5.4066 +/- 0.0012	2 min.*1250°C
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ (CeZY5)	5.4073 +/- 0.0006	10 min. a 1250°C
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ (Ce2N)	5.4073 +/- 0.0003	800°C-1200°-800°C (1.6h)
$Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$	5.4015 +/- 0.0005	1h* 1250

Tabla 4.2 Parámetros de celda en pastillas y los tratamientos térmicos correspondientes.

En la figura 4.9 se grafican los parámetros de celda calculados para pastillas y los reportados.

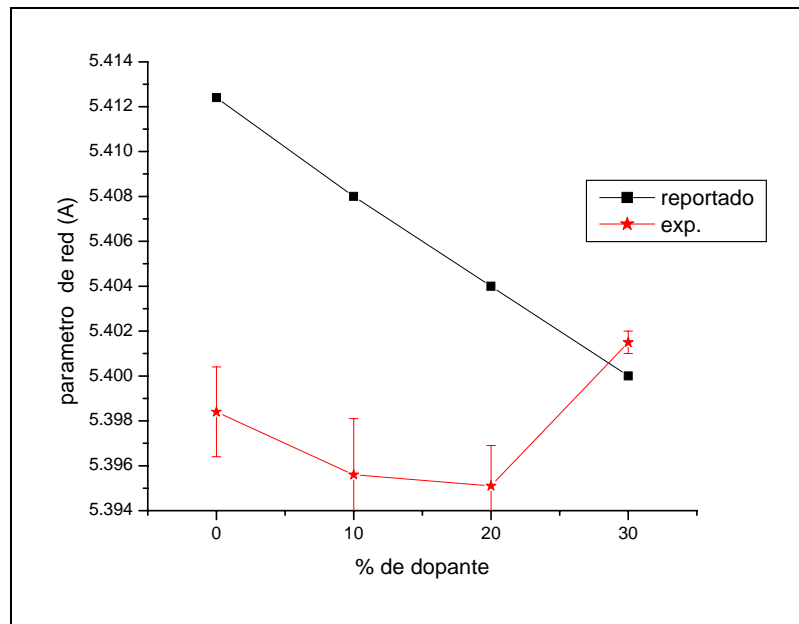


Fig. 4.9 Variación del parámetro de red con respecto a la cantidad de dopante en pastillas.

Estas pastillas corresponden al tratamiento térmico de sinterizado por 1h a 1250°C.

En la figura 4.10, se muestran los parámetros de red obtenidos para pastillas de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$, no hay una tendencia clara con respecto a la temperatura y el tiempo de sinterizado usados. A pesar de que este material ha sido muy reportado y que se presume que sigue una tendencia constante en la variación de los parámetros de su celda unitaria con respecto a la cantidad de dopante hemos visto a lo largo del desarrollo de este trabajo que en realidad no sigue este comportamiento ideal, indicio de esto es la gráfica de la figura 4.10, ya que si el comportamiento fuera ideal se observaría un valor constante.

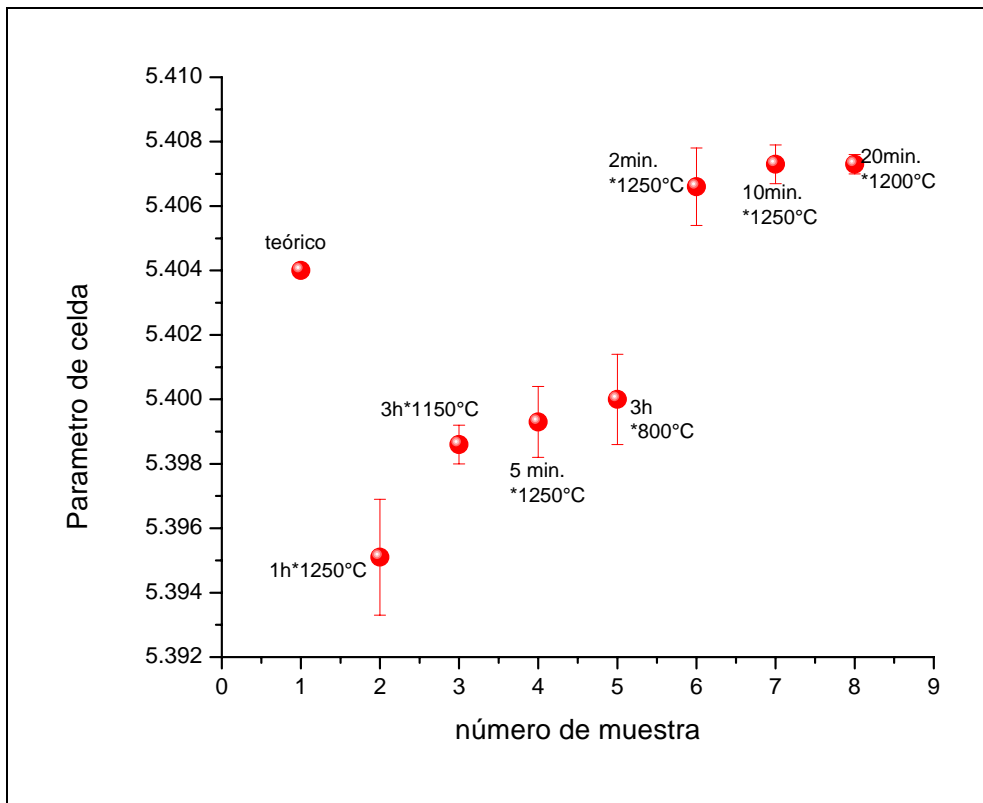


Figura 4.10 Variaci3n del par3metro de red con respecto al tratamiento t3rmico usado en pastillas de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$.

Est3 reportado², en el sistema 3xido de cerio dopado con lantano, que al aumentar la cantidad de dopante en concentraciones cercanas al 20%, es posible observar la formaci3n de dos fases con diferentes concentraciones de lantano, este ocurre cuando las temperaturas de calcinaci3n son altas, los iones de lantano se segregan a la superficie y forman fases enriquecidas de lantano, entonces el sistema se separa en dos fases con diferentes concentraciones de lantano, en base a este estudio podemos sospechar que esto est3 ocurriendo con nuestras muestras y por eso hay mucha variaci3n con respecto a la variaci3n del par3metro de celda en pastillas.

4.3 Densidad de las pastillas

La densidad polvo cerámico compactada y de las pastillas después del sinterizado fue determinada, en las siguientes tablas se observan los resultados.

	ρ antes de sinterizar(g/cm ³)	% ρ teórica	Sinterizado	ρ después del sinterizado(g/cm ³)	% ρ teórica
CeO ₂	3.8	53	1h* 1250°C	6.71	94
CeO ₂	4.032	56	1h* 1250°C	6.7	94
CeO ₂	3.668	51	1h* 1250°C	6.68	94

Tabla 4.3. Resultados en pastillas de CeO₂ antes y después del sinterizado.

	ρ antes de sinterizar(g/cm ³)	% ρ teórica	Sinterizado	ρ después del sinterizado(g/cm ³)	% ρ teórica
Ce _{0.9} Y _{0.1} O _{2-δ}	3.859	55	1h* 1250°C	6.979	97

Tabla 4.4 Resultados en pastillas de Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2- δ} antes y después del sinterizado.

Clave da la muestra	ρ antes de sinterizar(g/cm ³)	% ρ teórica	Sinterizado	ρ después del sinterizado(g/cm ³)	% ρ teórica
Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{2-δ}	3.3	49	1h *1250 °C	6.38	94
CeZY1	3.434	51	3h * 1150 °C	6.24	93
CeZY2	4.04	60	5min*1250°C	6.41	95
CeZY3	3.561	53	4h* 800°C	4.51	66
CeZY4	3.22	48	1min*1250°C	---	----
CeZY5	4.07	60	10min*1250°C	5.912	88
Ce2N	3.7	54	20min*1200/N ₂	5.817	86

Tabla 4.5. Resultados en pastillas de Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2- δ} antes y después del sinterizado.

	ρ antes de sinterizar(g/cm ³)	% ρ teórica	Sinterizado	ρ después del sinterizado(g/cm ³)	% ρ teórica
Ce _{0.7} Y _{0.3} O _{2-δ}	4	62	1h* 1250°C	6.343	97

Tabla 4.6 Resultados en pastillas de Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2- δ} antes y después del sinterizado.

Se encontró que la densidad de cuerpo verde fue mayor del 50% para casi todos los polvos compactados, considerando las densidades teóricas. Este resultado es importante porque una densidad de cuerpo verde alta facilita el proceso de sinterizado, lo cual ayuda a obtener cerámicas de alta estabilidad y densidad.

El sinterizado se realizó con diferentes tratamientos térmicos; se logró obtener cerámicas con una densidad entre el 94-97%, para tratamientos térmicos de 1h a 1250°C para toda le serie Ce_{1-x}Y_xO_{2- δ} con x=0, 0.1 ,0.2 ,0.3.

Para el caso de Ce_{0.8}Y_{0.2} O_{2- δ} sinterizado por 5 min. a 1250°C, se alcanzó una densidad del 95%, esto significa que a esta temperatura es muy fácil obtener cuerpos densos.

La obtención de cuerpos densos, se puede atribuir a que el tamaño de partícula del que partimos es muy pequeño esto implica que hay un contacto íntimo que facilita el proceso de sinterizado.

4.4 Análisis microestructural

4.4.1 TEM

En polvos se usó TEM y las micrografías se muestran en las figuras 4.11 y 4.12.



Fig. 4.11 Micrografía de polvos $Ce_{0.8}Y_{0.9}O_{2-\delta}$.

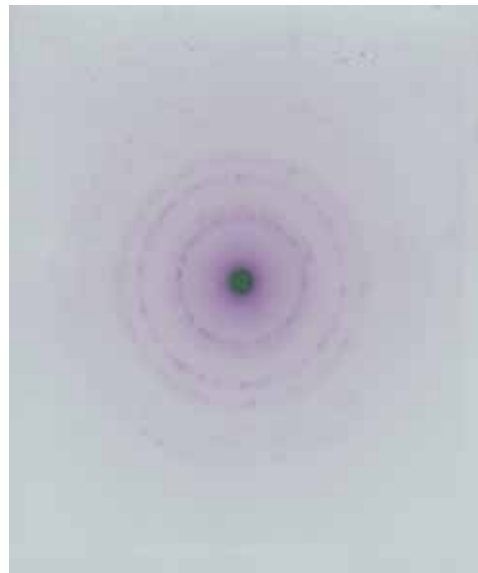


Fig. 4.12 Patrón de difracción de electrones de $Ce_{0.8}Y_{0.9}O_{2-\delta}$.

En la figura 4.11, se muestra la micrografía de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$, la morfología de los polvos se presenta como un aglomerado de partículas de forma irregular, la escala mostrada corresponde a 200 nm.

La figura 4.12, corresponde al patrón de difracción generado por toda la muestra, en este caso la formación de círculos concéntricos indica que la muestra es policristalina. El diámetro de cada círculo está relacionado con las distancias interplanares, las cuales se calcularon y compararon con las distancias obtenidas para la misma muestra por XRD, los resultados se muestran en la tabla 4.7.

plano	diametro Å	Radio Å	d_{hkl} Å	D_{hkl} XRD Å	Diferencia
-------	------------	---------	-------------	-----------------	------------

111	2.07E-12	1.035E-12	3.382	3.125	0.257
200	2.43E-12	1.215E-12	2.881	2.705	0.176
220	3.42E-12	1.710E-12	2.047	1.912	0.135
331	3.97E-12	1.985E-12	1.763	1.631	0.132
222	4.12E-12	2.060E-12	1.699	1.56	0.139
400	4.74E-12	2.370E-12	1.477	1.351	0.126
311	5.26E-12	2.630E-12	1.331	1.241	0.090
420	5.92E-12	2.960E-12	1.182	1.208	-0.026
422	6.26E-12	3.130E-12	1.118	1.114	0.004

Tabla 4.7 Diferencia entre las distancias interplanares obtenidas por XRD y TEM.

La diferencia entre las distancias interplanares obtenidas por XRD y TEM, se debe a que los resultados de XRD son un promedio de todos cristales y en TEM el patrón de difracción resultante corresponde a un número más limitado de partículas por el tamaño de la muestra.

Ninguno de los círculos generados tiene correspondencia con las distancias interplanares del óxido de itrio.

4.4.2 SEM

Para evaluar el crecimiento de los granos y la eficacia del conformado, se estudio la fractura de pastillas con SEM, en la figura 4.13, se presenta la micrografía de CeO_2 sinterizado a $1250^\circ C$ x 1h con un 95% de densidad teórica. Sse observa un cuerpo denso con poros pequeños. El tamaño de partícula es inferior a 1μ .

La micrografía de fractura obtenida por SEM de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ sinterizada 5 min. a $1250^\circ C$ con un 95% de la densidad teórica (figura 4.14), muestra que los tamaños de partícula están entre 200 y 300 nm, este resultado es importante porque sabemos que con tiempos muy cortos es posible obtener un cuerpo denso y reducir considerablemente al aumento de los tamaños de grano.

En las micrográficas de las figuras 4.15 y 4.16, se muestra como cambia la estructura del conformado en dos pastillas diferentes. Para la pastilla de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ (Ce2N), sinterizada con un tratamiento térmico $800^\circ C-1200^\circ C-800^\circ C$ en 1h.40 min., se observa que la muestra se densificó uniformemente y no presenta porosidades ni fracturas a comparación de la muestra sinterizada durante 10 min. a

1250°C en la que se aprecia claramente la formación de poros y la presencia de material que no ha sido densificado.

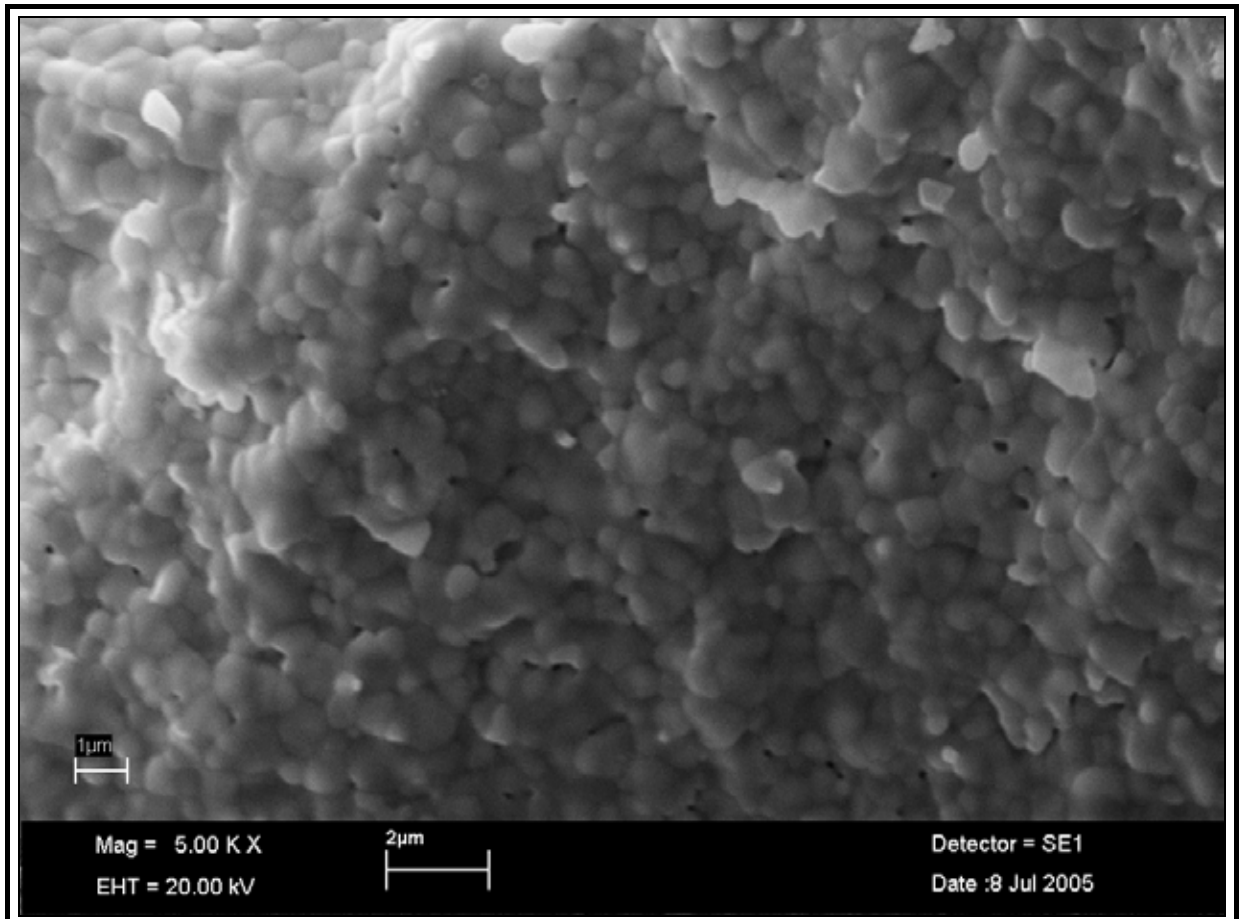


Fig 4.13 SEM micrografía de fractura muestra de óxido de cerio, sinterizado 1250°C * 1h. 5000X aumentos.

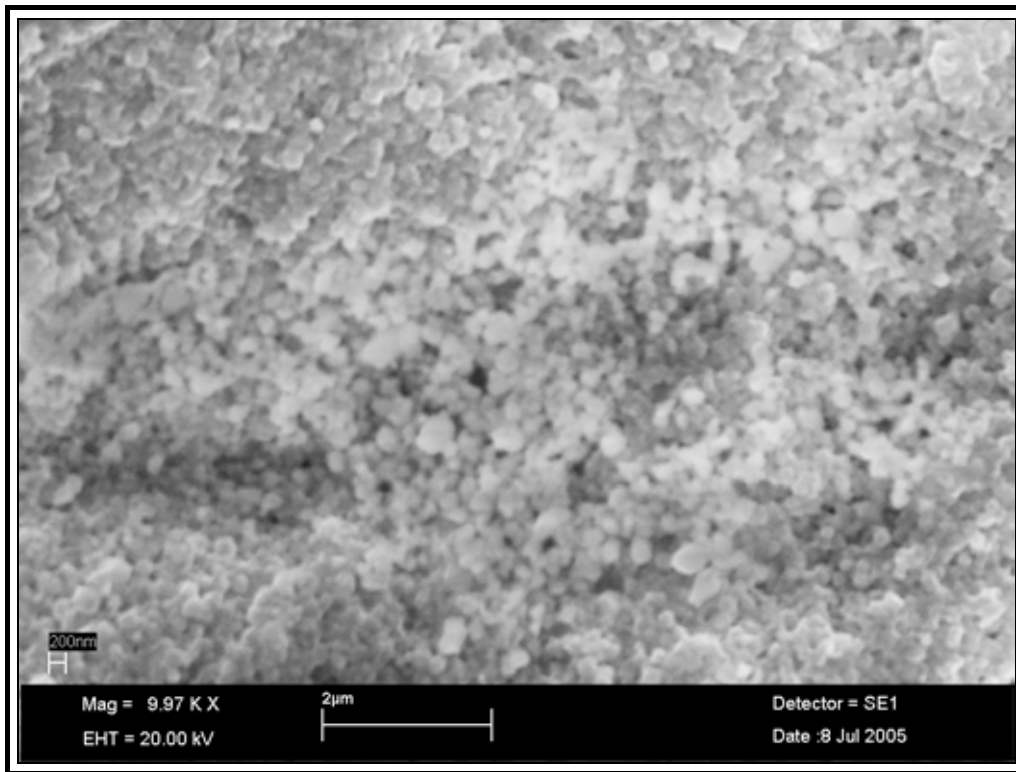


Fig. 4.14 SEM pastilla de óxido de cerio dopada al 20% con ytria 1250°C 5 min, 9970X aumento, en esta imagen se observa que los tamaños de grano son cercanos a 200nm.

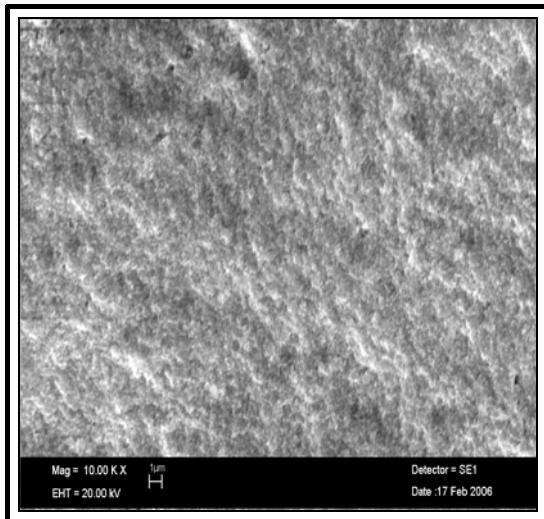


Fig.4.15 Pastilla de óxido de cerio Ce₂N (800°C-1200°C-800°C en 1h. 40 min). 10 000X aumento. Se observa una muestra densa.

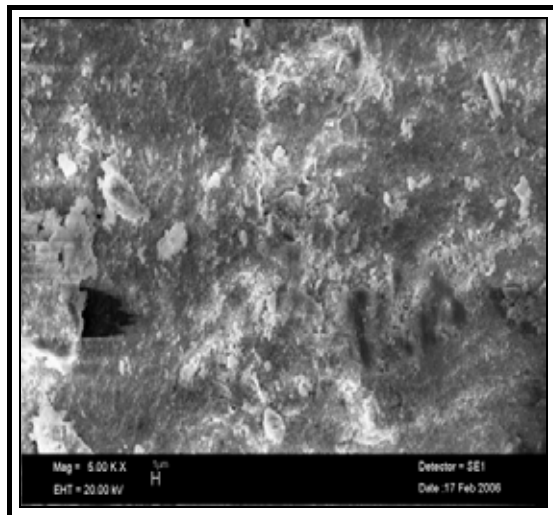


Fig. 4.16 Pastilla de óxido de cerio CeZY5 (1250°C * 10 min.) 5000X aumento. En esta imagen hay materia sin conformar

4.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

En las figuras 4.17 y 4.18, se muestran las imágenes obtenidas de una pastilla de CeO_2 sinterizada por 1h a una temperatura de $1250^\circ C$, la densidad determinada fue 94% de la densidad teórica. Es posible observar que se trata de una muestra con una superficie densa y sin poros.

En estas imágenes las partes mas brillantes corresponden a los puntos más altos de la muestra y las partes mas oscuras corresponden a valles, la distribución de tamaños de grano no es homogénea, sin embargo es posible apreciar que todas las partículas son inferiores a 500 nm.

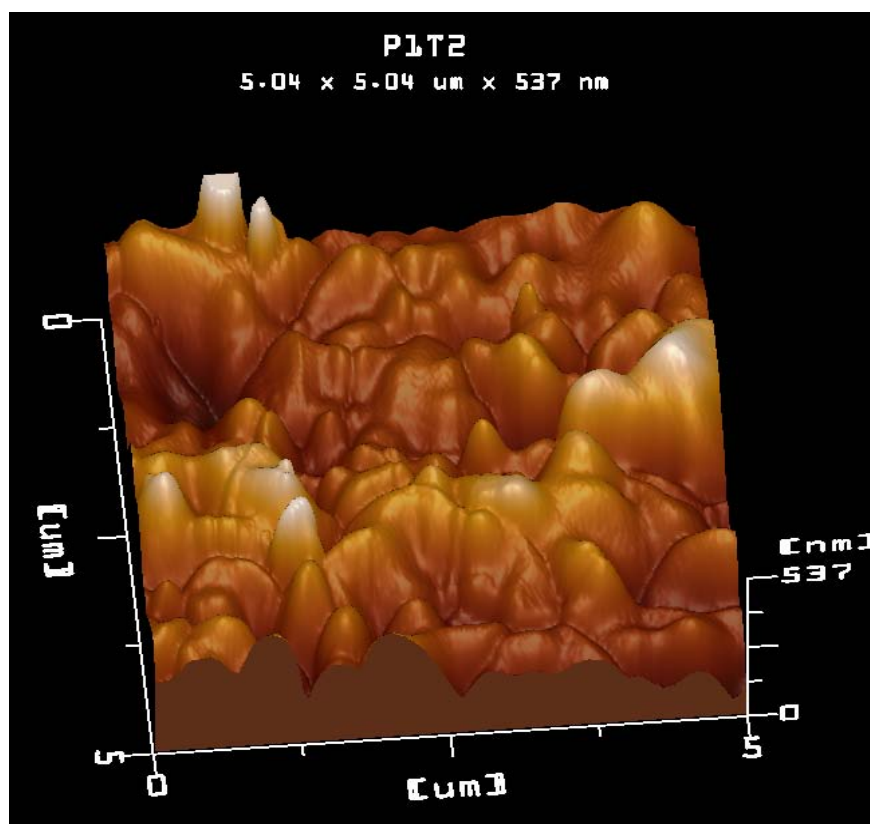


Fig. 4.17 Imagen en 3D de muestra de CeO_2 analizada por AFM.

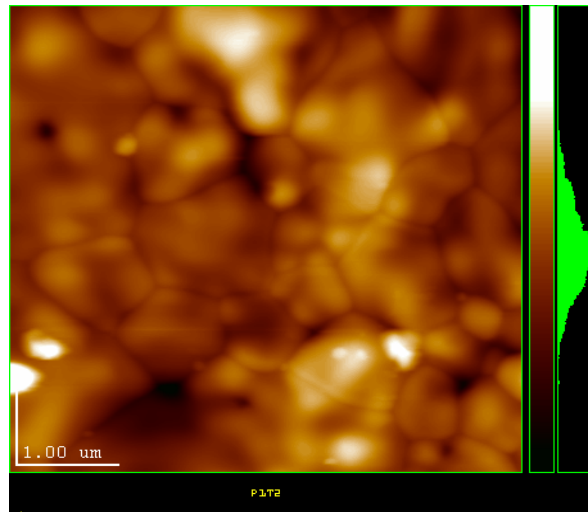


Fig. 4.18 Imagen de una pastilla de óxido de cerio.

Para $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ sinterizada por 1h a $1250^{\circ}C$ con una densidad del 97%, las figuras 4.19, 4.20, 4.21, se muestran los resultados. Por medio de esta técnica se midieron los tamaños de grano que van desde los 200 a 400nm, la flecha en la figura 4.18 indica el renglón donde están los tamaños de partícula medidos y el parte inferior se muestran los perfiles de las partículas medidas.

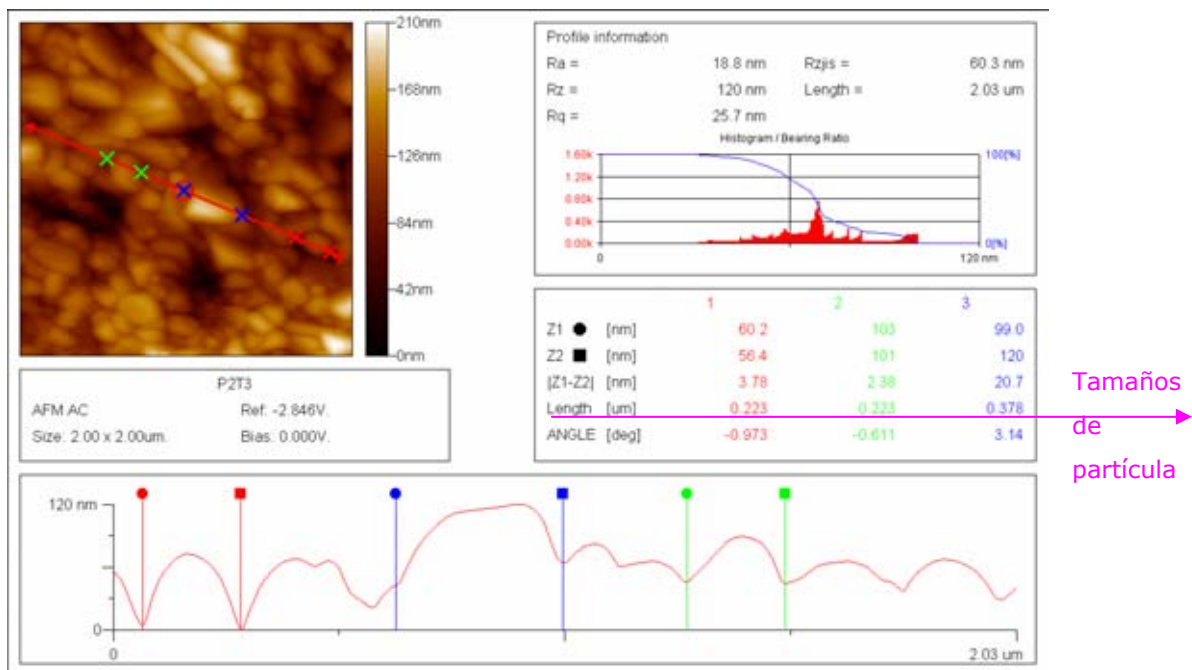


Fig. 4.19 AFM de $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$, medición de tamaños de grano, escala 2μ . la flecha indica los tamaños de partícula medidos.

En las figuras 4.20 y 4.21, la escala corresponde a 500nm, se pueden observar la imagen frontal y en tres dimensiones de $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$, en ambas se puede apreciar que la superficie corresponde a un cuerpo denso sin poros.

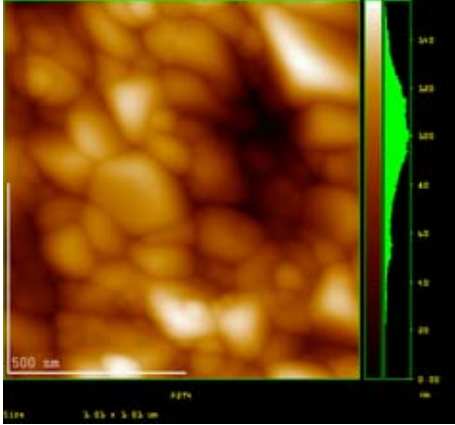


Fig. 4.20 AFM de $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ escala 500nm.

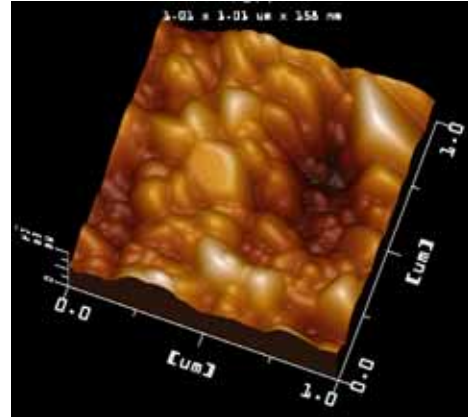


Fig. 4.21 AFM de imagen en tercera dimensión de $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$, escala 500nm.

Para una pastilla de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ sinterizada por 1h a $1250^{\circ}C$ con una densidad del 95%, la figura 4.22, muestra la imagen de la superficie en una escala de 7μ , se aprecia un cuerpo denso.

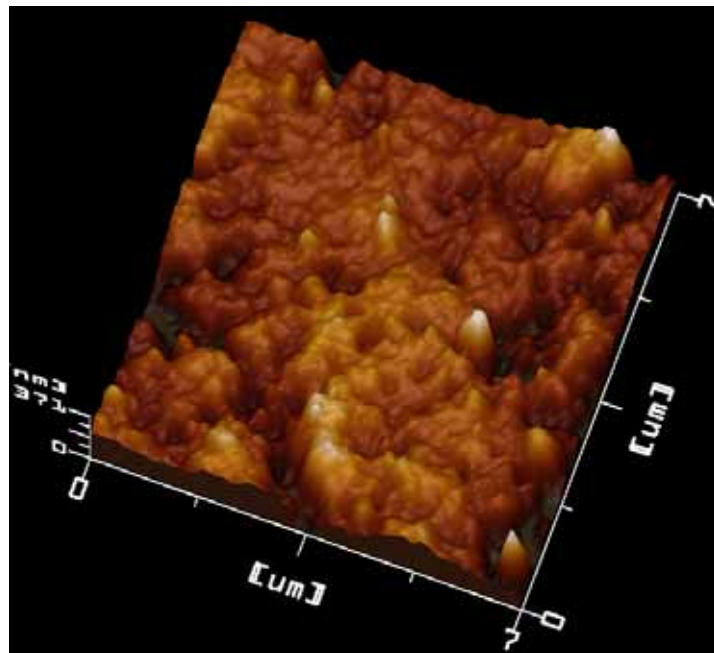


Fig. 4.22 imagen de AFM en tercera dimensión de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$, escala 7μ .

El análisis por AFM de una pastilla con composición $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$ sinterizada a 1250°C por 1h, revela que no existe una distribución homogénea en los tamaños de grano (fig. 4.23), para esta amplificación fue posible medir los tamaños de grano, los cuales van de 250 nm a 500nm (fig. 4.24).

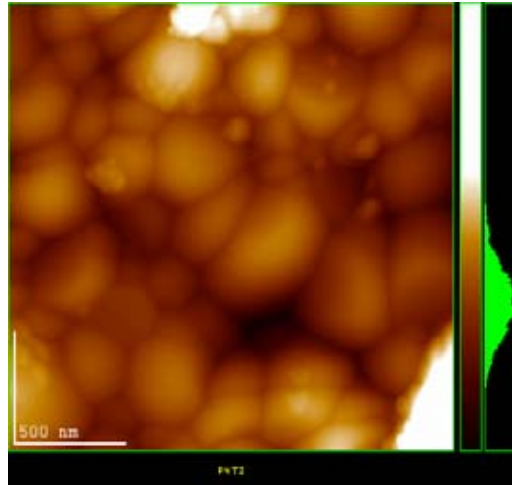


Fig. 4.23 imagen de AFM de $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$, escala 500nm.

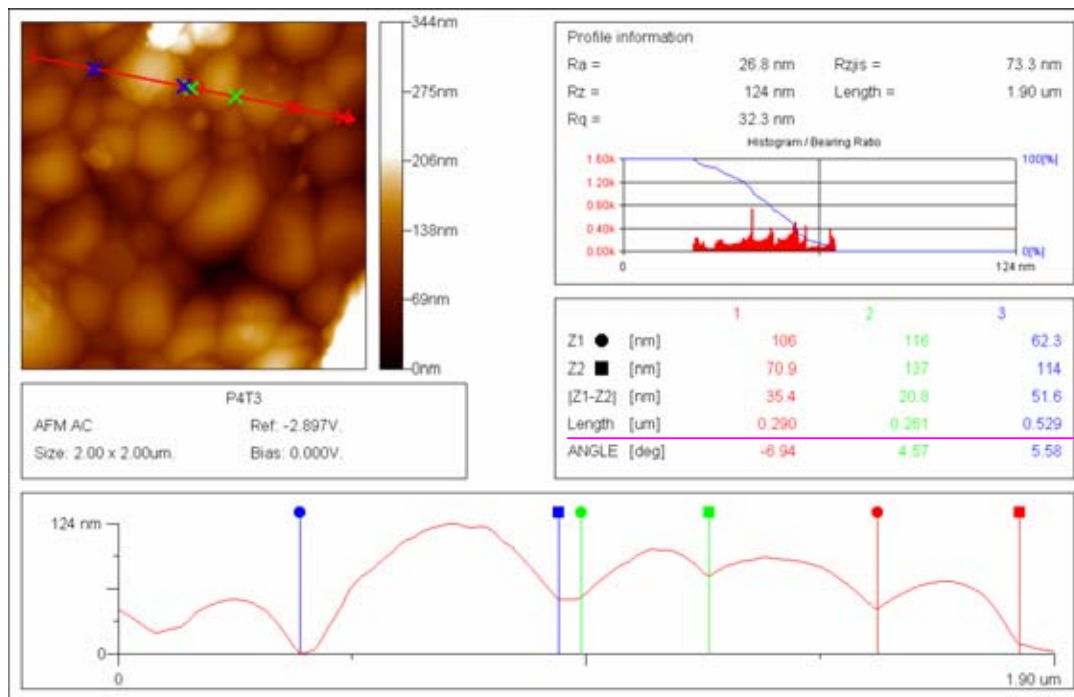


Fig. 4.24 $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$, medición de tamaños de grano, escala 2μ

Al hacer una amplificación mayor para $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$ fue posible medir las partículas más pequeñas. Estas se encuentran entre 150-200 nm, como puede apreciarse en las figuras 4.25 y 4.26.

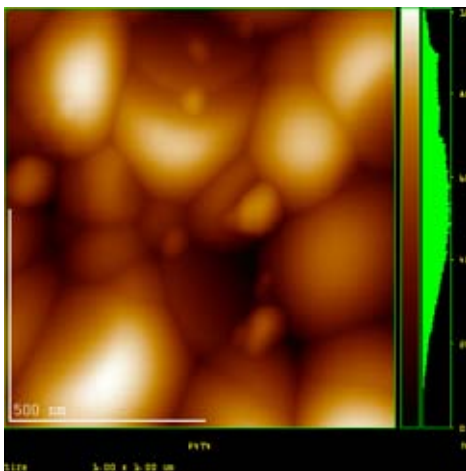


Fig. 4.25 AFM de $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$, escala 500nm, grano,

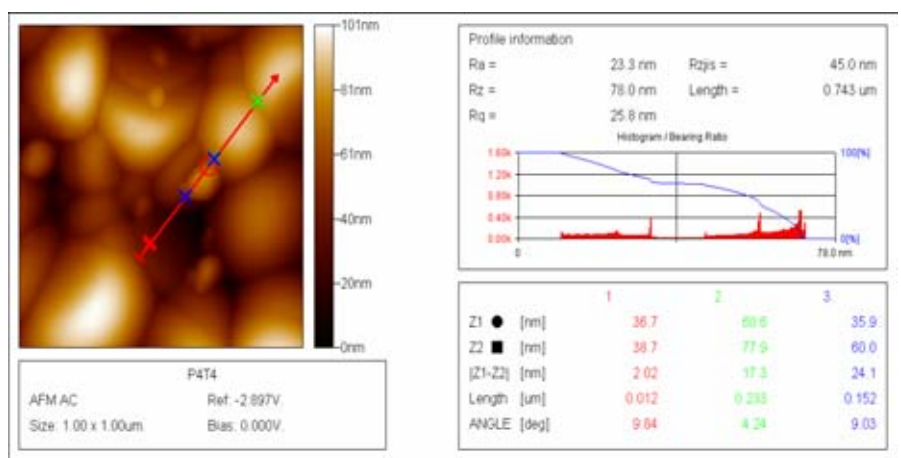


Fig. 4. 26 $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$, medición de tamaños de grano, escala 0.743μ

4.6 Caracterización eléctrica. Espectroscopia de impedancia (IS)

La prueba del equipo fue el punto de partida para realizar la caracterización eléctrica. Para lo cual se construyó un modelo de electrocerámica con valores de resistencia y capacitancia conocidos, los resultados fueron graficados en un diagrama tipo Cole-Cole. El ajuste de los circuitos se muestra en la figura 4.27.

Se caracterizó por impedancia la pastilla $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ con un 95% de densidad. En la figura 4.28, están los resultados graficados en diagramas Argand y se observa que conforme aumenta la temperatura la resistencia disminuye.

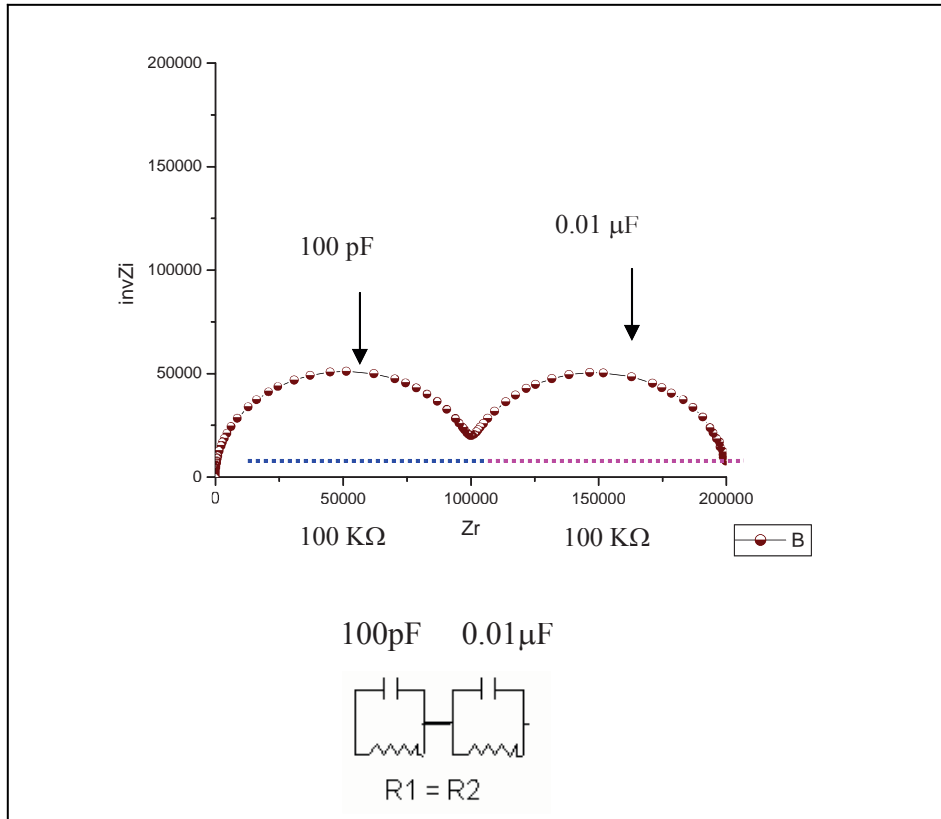


Fig. 4.27 Ajuste de un circuito equivalente de electrocerámica hecho por LEVMW. Los puntos corresponden a los datos experimentales y el ajuste se muestra como una línea continua. Los valores de resistencia y capacitancia obtenidos del ajuste pertenecían a los que se usaron.

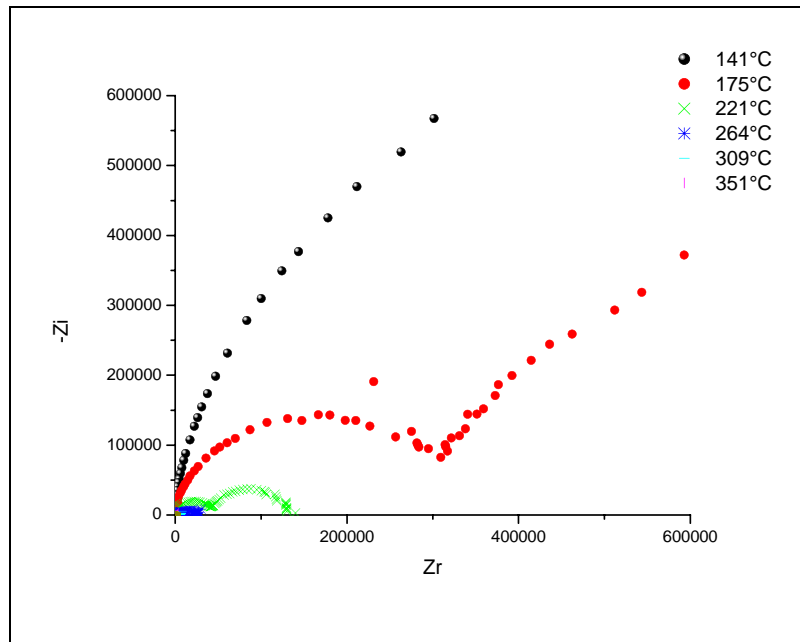
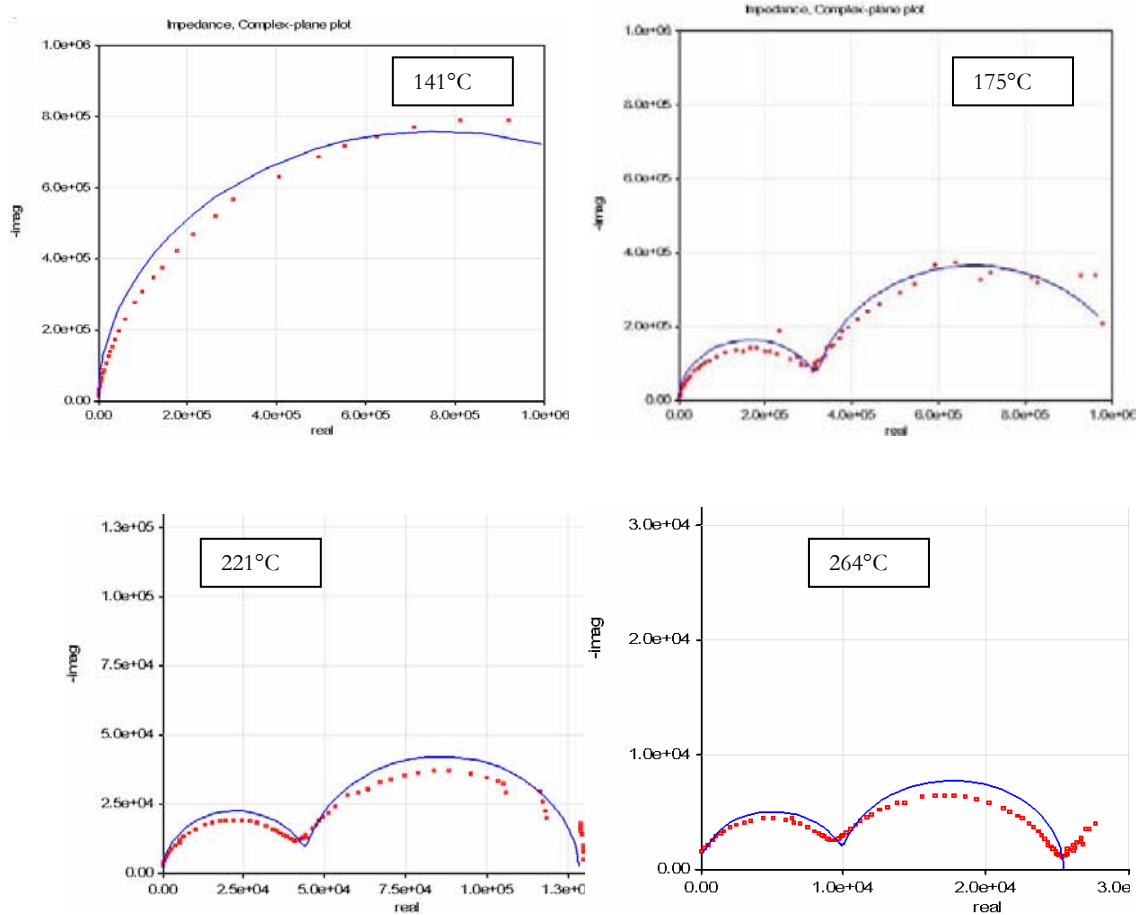


Fig. 4.28 Diagramas de Argand resultantes del análisis por impedancia para $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$

Este comportamiento es un indicio de que el proceso de conducción está activado térmicamente y probablemente sigue un comportamiento de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. Para evidenciar esto, para cada zona identificada como interior y frontera de grano se calcula la conductividad (σ) a partir de la resistencia obtenida por impedancia y se grafica el $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$.

Los ajustes hechos están recopilados en la figura 4.29, en los que se logra distinguir el semicírculo correspondiente a la frontera e interior de los granos, ya que se conocen los intervalos de capacitancia característicos.



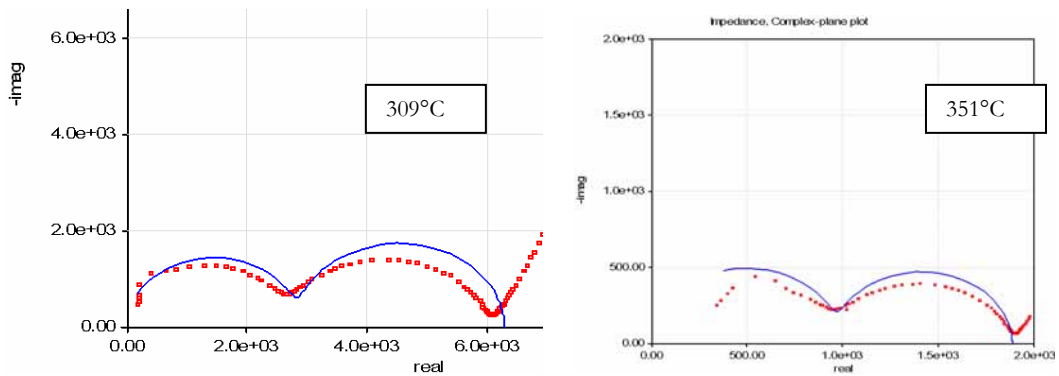


Fig. 4.29 Ajustes de impedancia de $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$, los puntos corresponden a los datos experimentales y el ajuste se muestra como una línea continua.

En la figura 4.30, se confirma que la muestra sigue un comportamiento tipo Arrhenius, por lo tanto es posible determinar la energía de activación. La energía de activación para interior de grano es 0.83 eV y para frontera de grano 0.95 eV, además se anexan los resultados obtenidos por Steele³ para $Ce_{0.887}Y_{0.113}O_{1.9435}$ y Bellino⁴ para $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$.

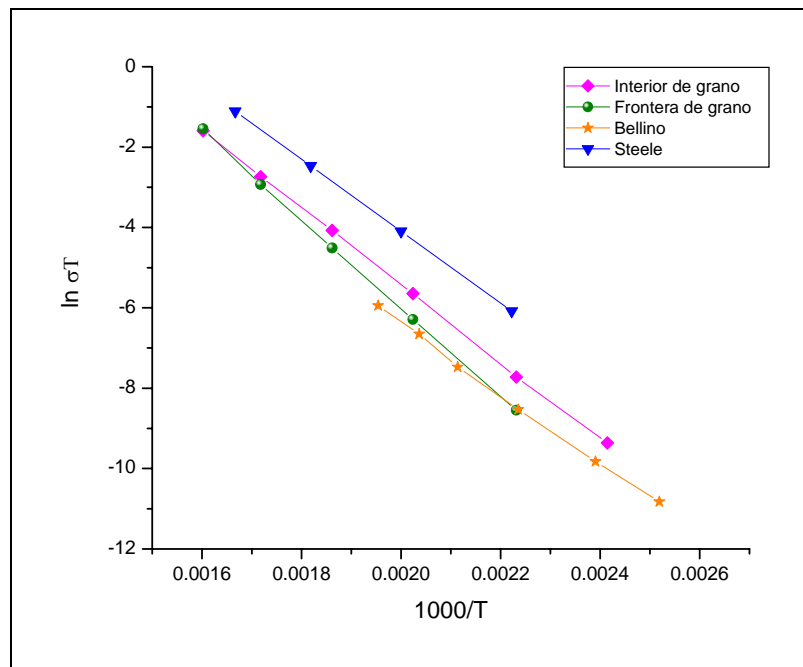


Fig. 4.30 Grafica de $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ para $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$

Los resultados de impedancia para óxido de cerio dopada al 20% con itrio se muestran en la figura 4.31, los diagramas Argand se obtuvieron en un intervalo de

232-344°C; se aprecia que la resistencia disminuye conforme aumenta la temperatura.

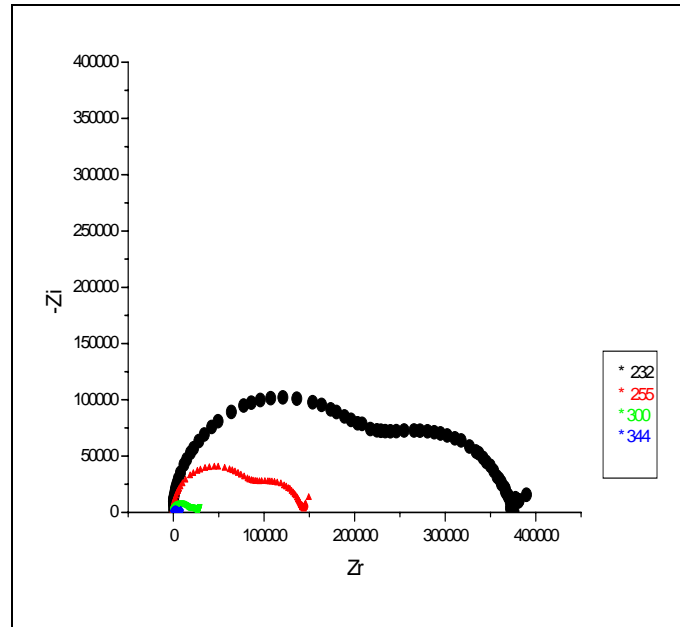
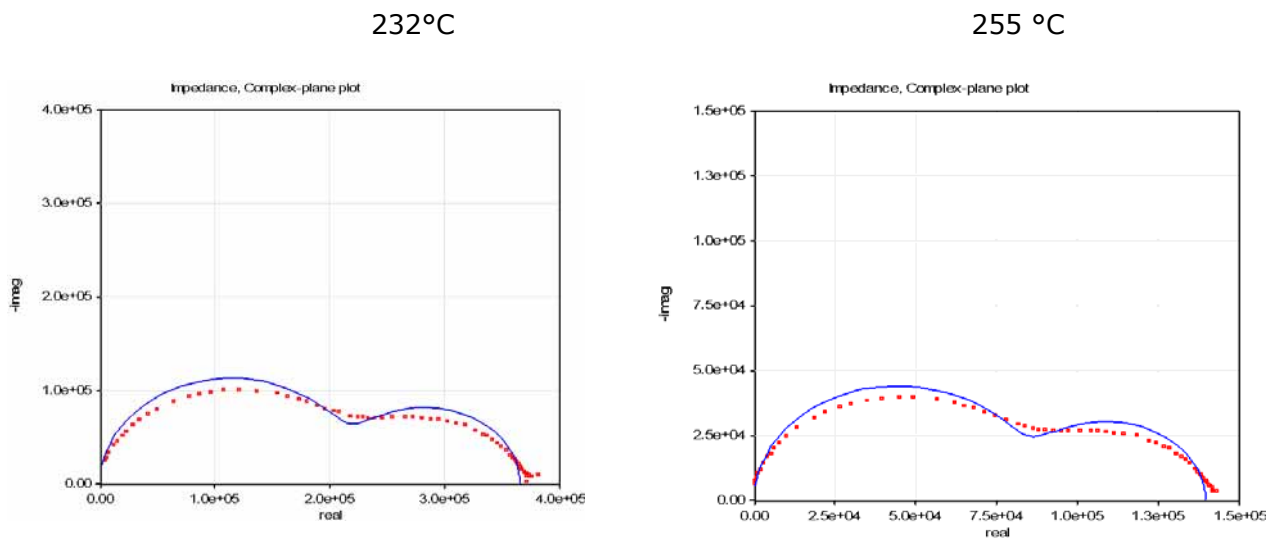


Fig. 4.31 Diagramas de Argand resultantes del análisis por impedancia para $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$

En la figura 4.32 se muestran los ajustes hechos para cada corrida. La forma en que se realizarón los cálculos para determinar la conductividad y energía de activación se encuentra en el anexo 1.



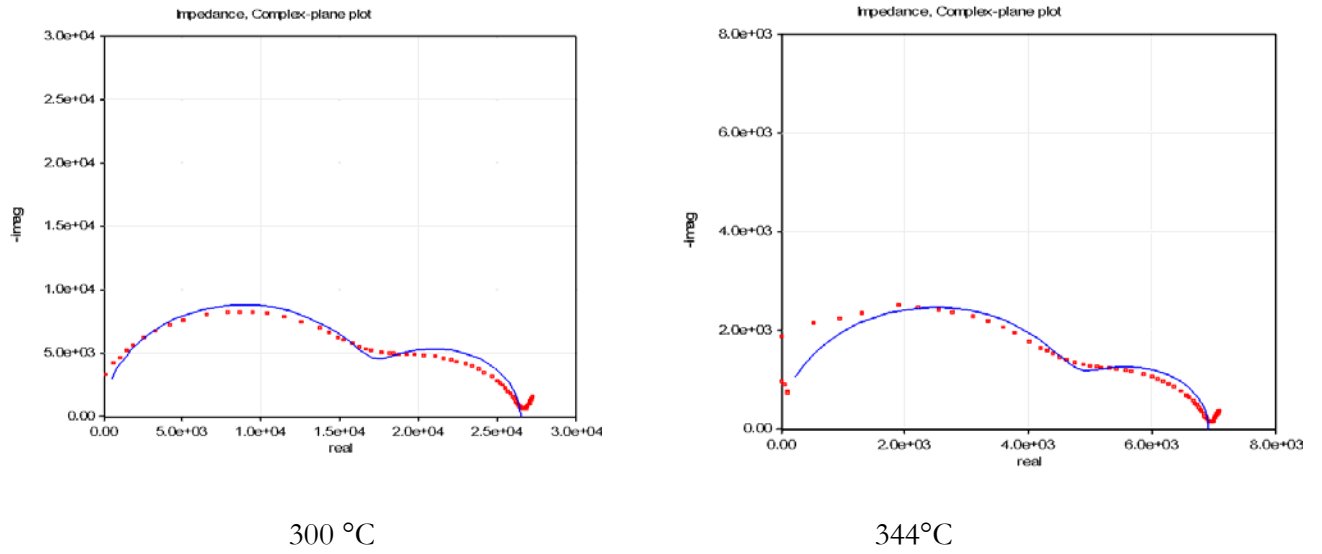


Fig. 4.32 Ajustes de impedancia de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$, los puntos corresponden a los datos experimentales y el ajuste se muestra como una línea continua.

Del procesamiento de datos realizados para $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$, obtenemos el valor de la energía de activación para interior de grano que es de 0.93 eV y para frontera de grano 1.07eV.

Por último se caracterizó por impedancia $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$, en la figura 4.33 se encuentran los ajustes. La gráfica de Arrhenius (fig. 4.34) muestra que el comportamiento también es lineal, los valores de energía de activación para esta muestra es 1.01 eV para interior de grano y 1.06 para frontera de grano.

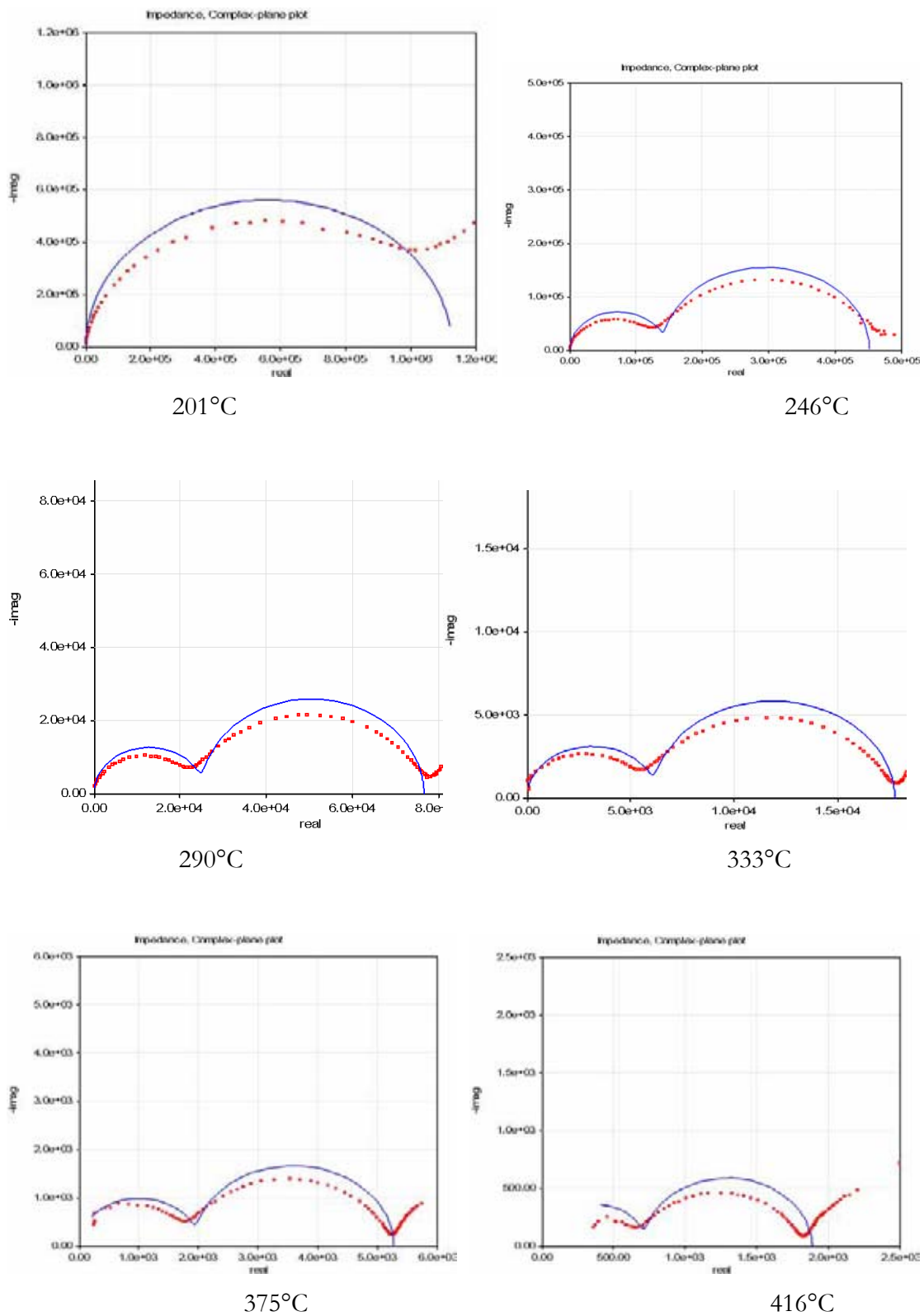


Fig. 4.33 Ajustes de impedancia de $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$, los puntos corresponden a los datos experimentales y el ajuste se muestra como una lnea continua.

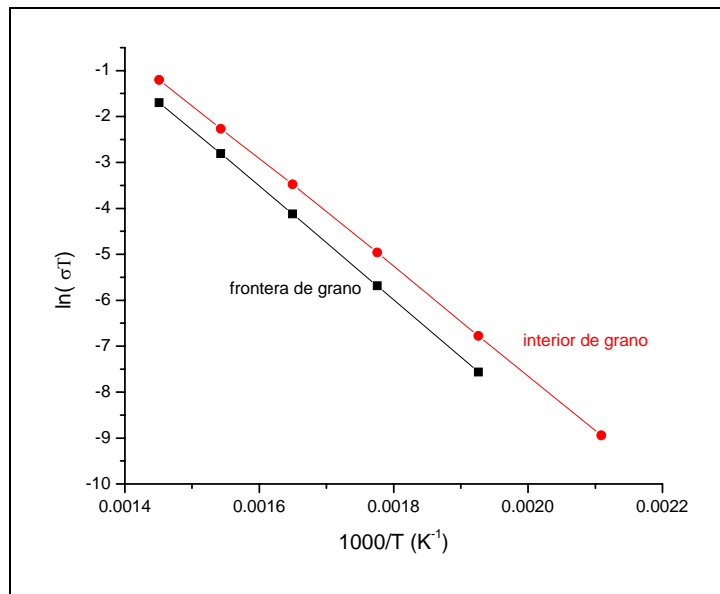


Fig. 4.34 Grafica de $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ para $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$

En la fig. 4.35, se resumen los valores de energía de activación para frontera e interior de grano para oxido de cerio dopado. Todos estos son cercanos a 1 eV, este valor corresponde a conductores iónicos. Se aprecia que la pastilla dopada al 10% con itrio le corresponden los valores más bajos de energía de activación, esto significa que el proceso de conducción, para esta cantidad de dopante, se lleva a cabo aplicando menor energía.

Además, en todas las muestras se observa que la energía de activación para el interior de grano es menor que la de frontera de grano, por lo tanto, es menos costoso en términos de energía el proceso de conducción iónica en el interior de los granos.

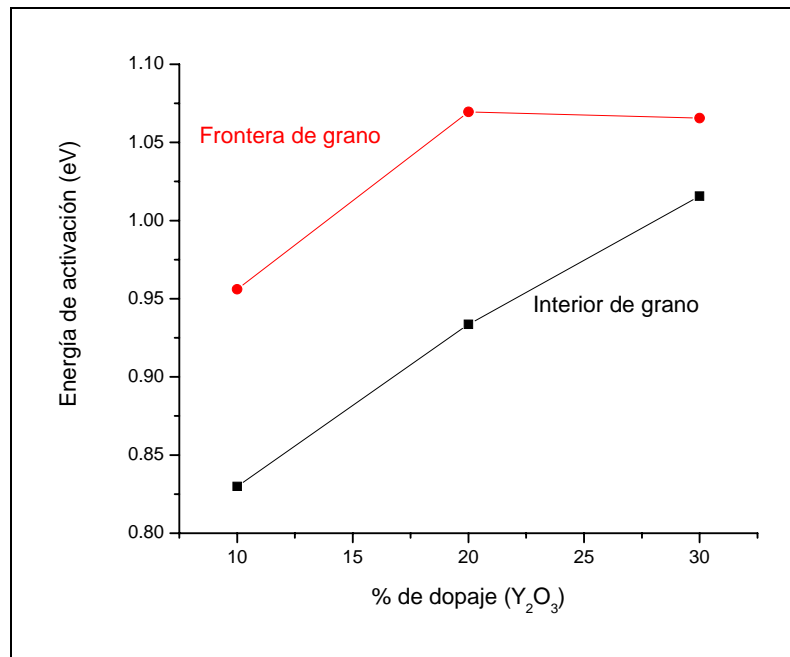


Fig. 4.35 Grafica de energía de activación vs cantidad de dopante en pastillas.

Para la parte capacitiva de estos materiales se calculó la constante dieléctrica para las diferentes proporciones de dopante.

Los valores de las constantes dieléctricas son:

Especie	Constante dieléctrica (ϵ)
$Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	56.60
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$	69.82
$Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$	63.11

Tabla 4.8 Valores de las constantes dieléctricas para diferentes cantidades de dopante.

4.7 Caracterización eléctrica. Pruebas de corriente directa (DC)

La caracterización eléctrica usando corriente directa se realizó en $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ por ser la muestra que presentó mayor conductividad en espectroscopia de impedancia, $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$.

El primer paso de esta técnica es revelar el comportamiento eléctrico de la muestra, para este fin en cada temperatura de trabajo se ajustaron valores de corriente desde $3\mu A$ a $100mA$ y para cada valor se midió la diferencia de potencial generada .

Encontramos un comportamiento ohmico en todas las mediciones (figura 4.36). Para este caso el valor de la pendiente corresponde a la resistencia del material (Ley de Ohm).

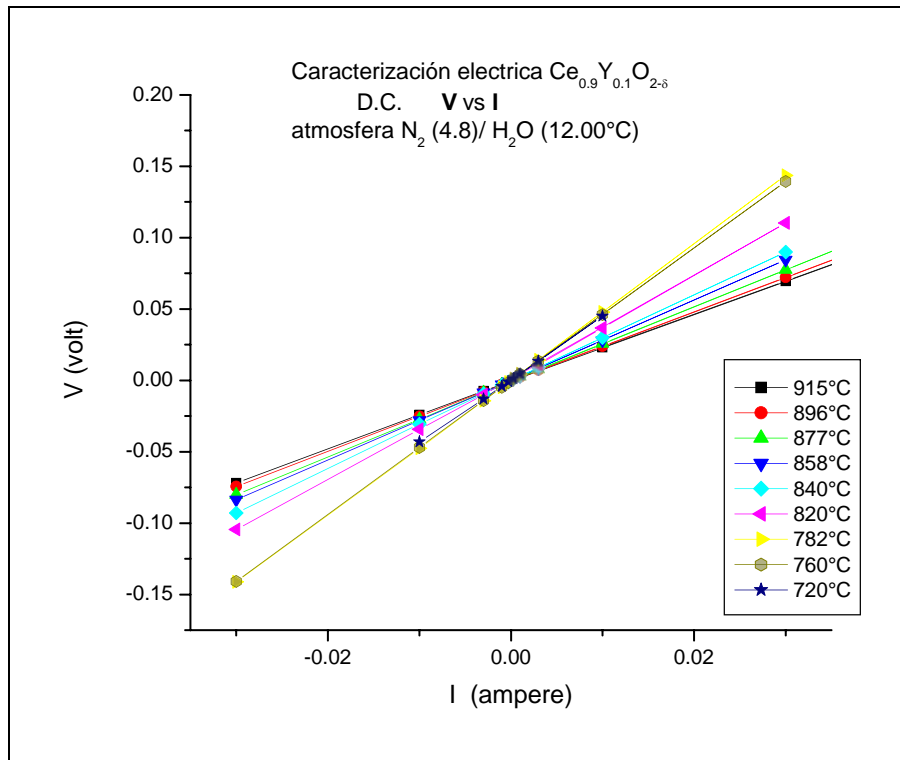


Figura 4. 36 Grafica de V vs I, la muestra sigue un comportamiento ohmico en todo el intervalo de temperaturas de trabajo.

Con la intención de comparar los resultados obtenidos por espectroscopia de impedancia, se midió en aire y se contrastaron los resultados. En la figura 4.37:

- ♣ *La recta DC representa*, el resultado de las pruebas de corriente directa.
- ♣ *La recta Bulk representa*, la extrapolación de los resultados de impedancia para interior de grano.

♣ La recta Grain Boundary representa, la extrapolación de los resultados de impedancia para frontera de grano.

Observamos que los resultados obtenidos por impedancia y corriente directa son similares.

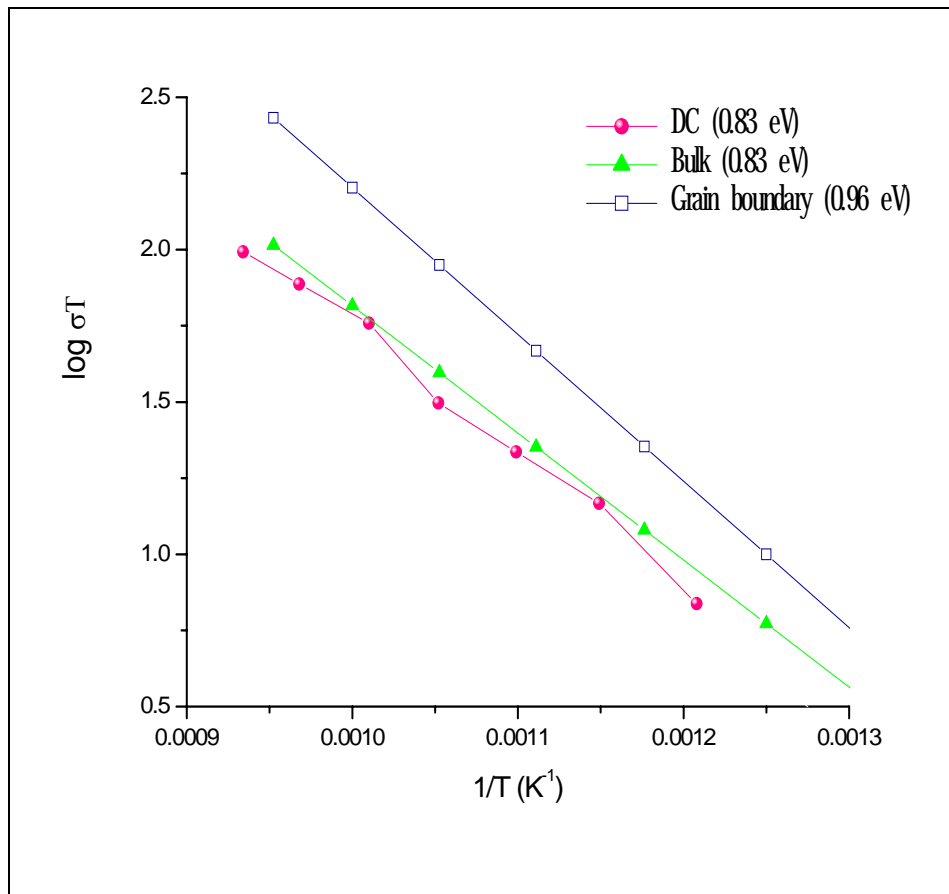


Fig. 4.37 Comparación de resultados entre mediciones de corriente directa e impedancia para $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$.

Cabe hacer mención que las pruebas de corriente directa se hicieron en un equipo impermeable de gases, esto nos brinda la oportunidad de llevar a cabo mediciones utilizando diferentes atmósferas.

Se probaron las siguientes atmósferas diferentes, con la finalidad de determinar las condiciones en las que la muestra es mejor conductora:

- ♣ Aire seco, P_{O_2} 0.16 atm.
- ♣ O_2 (2.6) / H_2O (12.00°C), P_{O_2} 76 atm.
- ♣ N_2 (4.8) / H_2O (12.00°C), P_{O_2} 0.000005 atm.
- ♣ N_2 (4.8) / H_2O (18.00°C), P_{O_2} 0.000005 atm.

♣ N_2 (4.8) / H_2O (3.00°C), P_{O_2} 0.000005 atm.

En casi todas las mediciones efectuadas no hay cambios significativos en la conductividad, como puede observarse en la figura 4.38. Sin embargo, hay una que llama mucho la atención, la efectuada en N_2 (4.8) / H_2O (12.00°C), puede notarse que la conductividad es un orden de magnitud mayor que el resto.

Este comportamiento es extraño, ya que con la misma presión de oxígeno no encontramos el mismo efecto para otras mediciones.

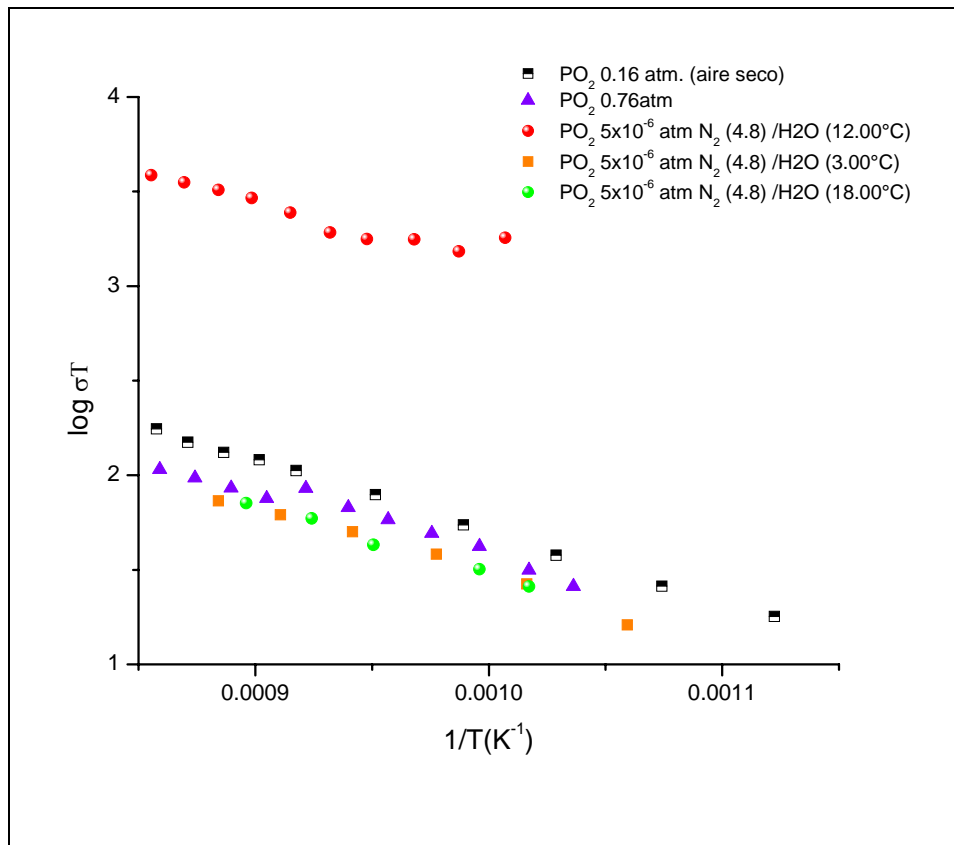


Fig. 4.38 Resultados de pruebas de corriente directa usando diferentes atmósferas para $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$

En la figura 4.39, se resumen los resultados más representativos de esta técnica de caracterización, además se anexan los resultados de Steele^{xv} y Goodenough⁵.

De esta gráfica se tomaron secciones transversales correspondientes a las temperaturas de 800°C y 900°C y se graficó el $\log P_{O_2}$ vs $\log \sigma T$, con la finalidad de observar el cambio de la conductividad con respecto a la presión de oxígeno, estos resultados se presentan en la figura 4.40, en la que claramente vemos que conforme disminuye la presión de oxígeno la conductividad aumenta.

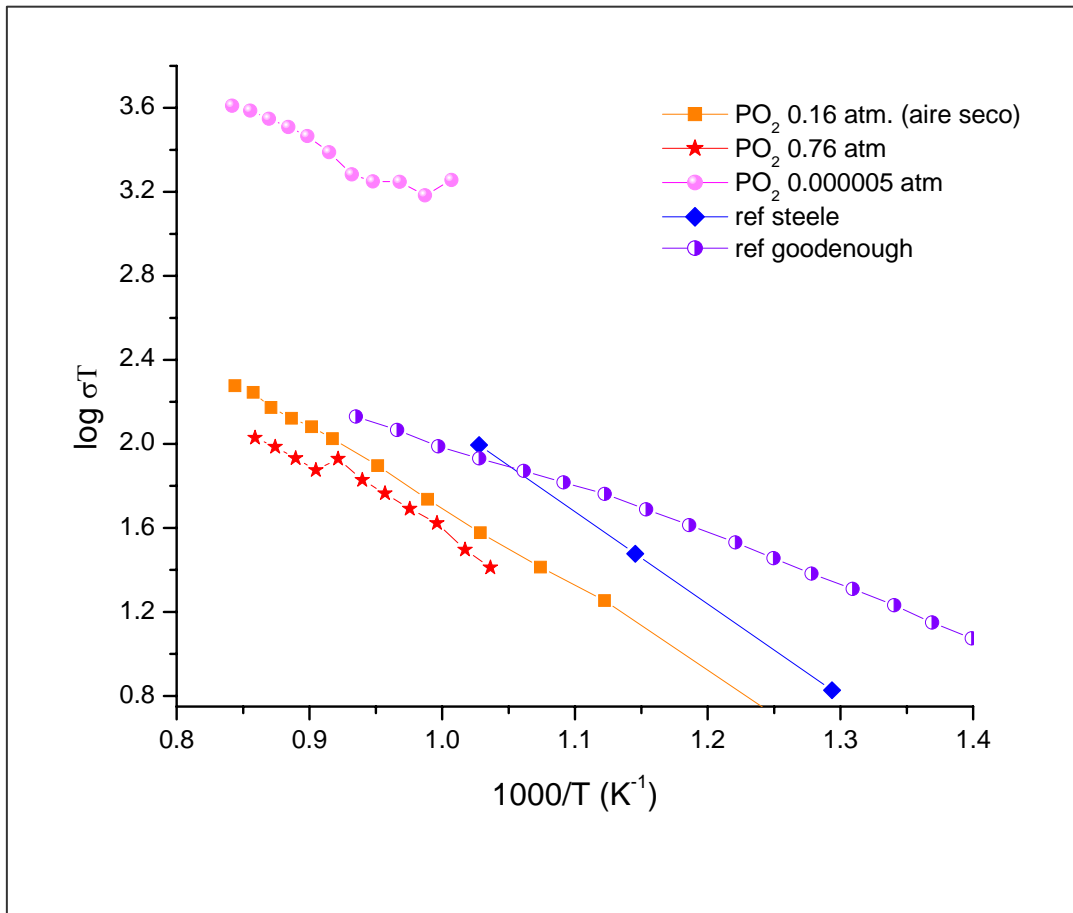


Fig. 4.39 Resultados de pruebas de corriente directa usando para $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$, en la grafica se resumen los resultados más representativos.

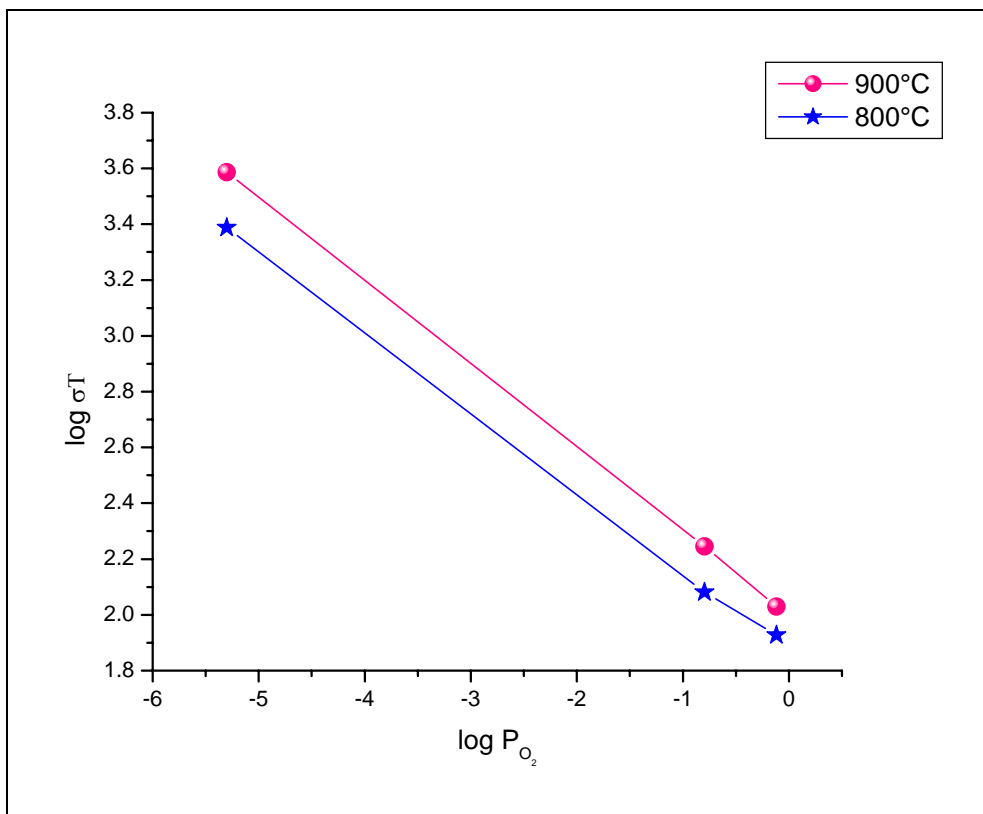


Fig. 4.40 Variación de la conductividad respecto a la presión de oxígeno ejercida a diferentes temperaturas.

4.8 Lámpara de Nernst

Por último se hicieron pruebas con las pastillas hechas para fabricar una lámpara de Nernst con zirconia estabilizada con itrio y óxido de cerio dopado con itrio. Satisfactoriamente encontramos que este material presenta incandescencia con una corriente mínima de 1.25 A, generándose una diferencia de potencial de 14 V, obteniéndose una potencia de 17.42 watts.

Se observó que la potencia disminuía con el tiempo, y en general, no se logró mantener la lámpara encendida por más de 5 minutos ya que las pastillas se fragmentaban y tomaban una coloración azulada.

La coloración azul puede explicarse porque sabemos que el óxido de cerio se reduce fácilmente a Ce^{3+} , este color es característico cuando una pequeña cantidad de Ce^{4+} es sustituida por Ce^{3+} .

Adicionalmente, la presencia de Ce^{3+} , que en radio es mayor que Ce^{4+} , provoca un aumento de la celda unitaria lo que ocasiona un hinchamiento de la pastilla, que lleva a la ruptura de la misma. En la figura 4.40 se muestran imágenes obtenidas de zirconio estabilizada cuando incendece.



Fig. 4.41 Imágenes de ZrO_2 como lámpara de Nernst cuando esta incandescente.

¹ ICSD # 16394. Acta crystallografica B (24, 1968-38,1982)

² Ryan K.M., McGrath J.P., Farrel R.A ,Oneill W.M., Barnes C.J., Morris M.A., J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) L49-L58.

³ B.C.H. Steele. Solid State Ionics 129(2000)95-110.

⁴ M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E. Walsöe de Reca, *Adv. Funct. Matter* 2006 16, 107-113

⁵ K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.* 81(2) ,357,1998.

Capítulo 5

Discusión

y

Conclusiones

Se encontró satisfactoriamente que el método de síntesis propuesto fue capaz de cubrir el primer objetivo de este trabajo: *sintetizar nanopartículas*.

Para la implantación de la reacción era necesario encontrar experimentalmente la relación glicina/nitratos óptima para la obtención de partículas más pequeñas, así que se probaron relaciones ricas y pobres en combustible (glicina); con ayuda de XRD se estableció que la relación óptima era 0.56. Con esta relación se observa claramente durante el transcurso de la reacción, la formación de un gran volumen de gases, que ayuda a disipar el calor que se genera durante la combustión y mantiene separadas las partículas antes y después de la combustión.

Una vez establecidas las condiciones experimentales se sintetizó la serie $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $X=0, 0.1, 0.2, 0.3$. Por medio de la síntesis por combustión se obtuvieron partículas en un intervalo de 9-20 nm; es claro que el tamaño de partícula no puede ser controlado estrictamente, porque depende mucho de las condiciones experimentales y la naturaleza misma de la reacción, sin embargo, tiene como ventaja ser un método eficaz, barato y rápido.

Una de las primeras hipótesis planteadas fue que durante la combustión era posible formar la solución sólida sustitucional de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$, ya que la reacción de combustión realizada tiene como peculiaridad que alcanza temperaturas muy altas (cercas a los 1000°C).

Con XRD se caracterizaron los polvos, se calcularon los parámetros de celda con ayuda del programa UNIT CELL. Sin embargo con XRD no es posible detectar la fase correspondiente a óxido de itrio en una mezcla mecánica de óxido de cerio más material dopante, la razón de este hecho puede ser que los porcentajes en mol de óxido de itrio son pequeños a comparación del óxido de cerio, además el cerio al ser un átomo más pesado y con más electrones domina el fenómeno de difracción, las tendencias que encontradas tampoco permiten afirmar que durante la combustión se forman las soluciones sólidas correspondientes.

La caracterización microestructural de polvos se realizó con TEM, se observa que la morfología de los polvos se presenta como un aglomerado de partículas pequeñas. En el patrón de difracción generado por una muestra de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$, se observa que sólo existe una fase ya que no se encuentra ninguna señal que corresponda a las distancias interplanares del óxido de itrio, así que por los resultados que arroja esta técnica microscópica podemos afirmar que durante la combustión se forma la solución sólida.

Un reto para esta línea de investigación representa el hecho de sintetizar nanopartículas de óxido de cerio aisladas y estudiar sus propiedades.

En cuanto al conformado de las pastillas se encontró que las densidades del polvo cerámico compactado resultaron altas (cercas al 50% de las densidades teóricas), este dato revela que, partir de nanopartículas ayuda directamente a la formación de cuerpos con una alta densidad, porque hay un contacto íntimo entre partículas.

Una de las ventajas encontradas de sinterizar este material con partículas nanoestructuradas, es que se necesitaron tratamientos térmicos menos prolongados y con temperaturas inferiores a los 1300°C, esta reportado⁷ que arriba de esta temperatura es posible obtener cuerpos densos de óxido de cerio, además de que se reduce el riesgo de que Ce^{4+} sea reducido a Ce^{3+} , este cambio en las valencias del cerio esta asociado a sinterizados superiores a los 1300°C.

El mejor tratamiento térmico obtenido durante el desarrollo de este trabajo para obtener pastillas con una alta densidad fue durante una hora a 1250°C. Además se

encontraron otros datos interesantes como el hecho de que es posible obtener una alta densidad sinterizando durante 5min. a una temperatura de 1250°C .

La microestructura en las pastillas manufacturadas se realizó por dos técnicas microscópicas SEM y AFM.

Analizando la fractura con ayuda de SEM se encontró:

- El tratamiento de sinterizado correspondiente a 1250°C x 1h da como resultado cuerpos densos (>90%) que presentan escasas porosidades, sin embargo los tamaños de grano aumentan de 20nm a 500 nm.
- Basta tratar un cuerpo verde por 5 min. a 1250°C para lograr una alta densidad y tamaños de partícula considerablemente menores (200-300nm) a comparación de tratamientos térmicos más prolongados .

Analizando la superficie con ayuda de AFM se encontró:

- Las muestras sinterizadas a 1250°C *1h tienen superficies densas.
- No existe una distribución homogénea en los tamaños de grano los cuales van en promedio desde 250 nm a 500nm.

Las muestras analizadas con IS tuvieron un comportamiento tipo Arrhenius (térmicamente activada) y los valores de energía de activación para frontera e interior de grano son cercanos a 1eV, esto confirma que es un conductor iónico vía vacancias de oxígeno.

Para todas las muestras analizadas fue posible identificar sin ningún problema las zonas conocidas como frontera e interior de grano, por los valores de sus capacitancias característicos.

Los valores de energía de activación para frontera de grano son mayores que para el interior de los granos, esto se debe en algunos casos a la formación de una fase vítrea amorfa generada por impurezas, la microporosidad o la segregación de los dopantes. Es importante seguir trabajando en este sistema y mejorar la conductividad en las fronteras de los granos ya que un incremento en la conductividad de esta zona se reflejara en un incremento en la conductividad total.

Los valores más pequeños de energía de activación se encontraron para la muestra dopada al 10% esto significa que con esta cantidad de dopante la conductividad es mayor en comparación con las muestras que contienen el 20% y 30%.

Para las pruebas con corriente directa se encontró un comportamiento ohmico en todas las mediciones.

Por extrapolación los resultados obtenidos por impedancia y corriente directa son similares, para $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$.

En cuanto a las pruebas de DC para $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$, en casi todas las atmósferas probadas no hay cambios significativos en la conductividad, sin embargo una medición efectuada en N_2 (4.8) / H_2O (12.00°C), puede notarse que la conductividad es un orden de magnitud mayor que el resto.

Cabe hacer mención que después de la medición que presenta la conductividad más alta la pastilla se rompió podemos pensar que el cerio se redujo a Ce^{3+} de forma considerable y la conductividad hasta el momento predominantemente iónica se transformó a conductividad electrónica. Después al enfriarse la muestra y con las variaciones en el tamaño de la celda unitaria por la reducción y reoxidación del cerio, la energía elástica de la misma no pudo superar estos cambios y la muestra se fracturó.

Asímismo de los resultados de DC, se tomaron secciones transversales de diferentes condiciones experimentales y se observa que conforme disminuye la presión de oxígeno la conductividad aumenta.

Surgió la curiosidad de usar el material estudiado en una lámpara de Nernst, ya que la zirconia estabilizada y el óxido de cerio comparten propiedades químicas similares. Satisfactoriamente encontramos que óxido de cerio también presenta incandescencia, pero la potencia disminuía con el tiempo y en general no fue capaz de mantenerse encendida por más de 5 minutos porque las pastillas se fracturaban y tomaban una coloración azulada. Esto puede explicarse también en términos de reducción del cerio.

Por último y para puntualizar con los objetivos planteados al principio de este trabajo:

- Se pudieron sintetizar nanopartículas de polvo cerámico de óxido de cerio dopado con itrio, usando con el método de síntesis propuesto.
- Se logró obtener cerámicas densas de $Ce_xY_{1-x}O_{2-\delta}$, con tratamientos térmicos a temperaturas relativamente bajas.
- Se observaron las características microestructurales de las cerámicas.
- Se realizó la caracterización eléctrica usando pruebas a corriente directa (DC) en diferentes atmósferas y espectroscopia de impedancia (IS).
- Se pudo determinar la conductividad y energía de activación de las cerámicas como función del dopante.

Anexo 1

A continuación se muestran los resultados obtenidos de los ajustes obtenidos para cada medición realizada en impedancia.

R_{I.G.} Resistencia interior de grano.

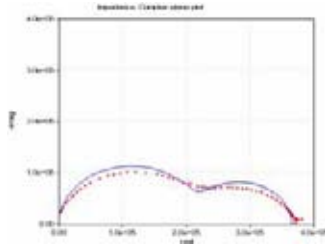
C_{I.G.} Capacitancia interior de grano.

R_{F.G.} Resistencia frontera de grano.

C_{F.G.} Capacitancia frontera de grano.

σ desviación estandar.

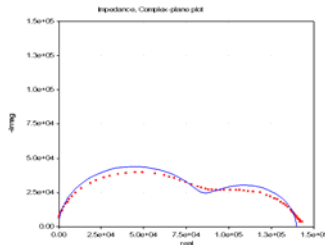
232 °C



RESULTADOS DE IMPEDANCIA

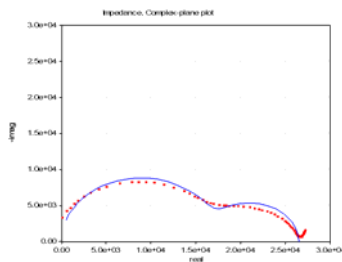
Pastilla de óxido de Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{2-δ} (Ajuste con LEVMWN)				
T 232°C	R _{I.G.}	C _{I.G.}	R _{F.G.}	C _{F.G.}
	2.17E+05	1.060 E-11	1.49E+05	4.41E-10
σ	2.00E+03	2.00E-03	2.42E+03	1.88E-11

255 °C



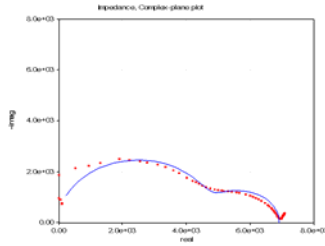
Pastilla de óxido de Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{2-δ} (Ajuste con LEVMWN)				
T 255°C	R _{I.G.}	C _{I.G.}	R _{F.G.}	C _{F.G.}
	8.50E+04	1.03E-11	5.48E+04	4.42E-10
σ	7.71E+02	1.69E-13	8.60E+02	1.79E-11

300 °C



Pastilla de óxido de Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{2-δ} (Ajuste con LEVMWN)				
T 300°C	R _{I.G.}	C _{I.G.}	R _{F.G.}	C _{F.G.}
	1.71E+04	1.03E-11	9.46E+03	5.15E-10
σ	1.59E+02	1.77E-13	1.69E+02	2.49E-10

344 °C



Pastilla de óxido de $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ (Ajuste con LEVMWN)				
T 344°C	R _{I.G.}	C _{I.G.}	R _{F.G.}	C _{F.G.}
	4.79E+03	1.11E-11	2.14E+03	6.32E-10
σ	4.90E+01	2.04E-13	5.20E+01	4.13E-11

Determinación de la energía de activación.

En los diagramas de Argand, para cada medición los datos de interior de grano corresponden al semicírculo encontrado en la parte izquierda. La forma en que se realizaron los cálculos se muestra a continuación en la tabla I.

°C	K	1/T	Resistencia	Resistividad	Conductividad	ln (σT)
232	505	0.0019802	2.17E+05	367061.54	2.72E-06	-2.86
255	528	0.0018939	8.50E+04	143846.15	6.95E-06	-2.43
300	573	0.0017452	1.71E+04	28855.539	3.47E-05	-1.70
344	617	0.0016208	4.79E+03	8106.1539	0.0001234	-1.11

Tabla I Análisis de resultados de impedancia interior de grano para $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$

A la recta resultante de graficar el ln (σT) vs 1/T se le hace una regresión lineal y del valor de la pendiente es posible obtener la energía de activación. Fig. I.

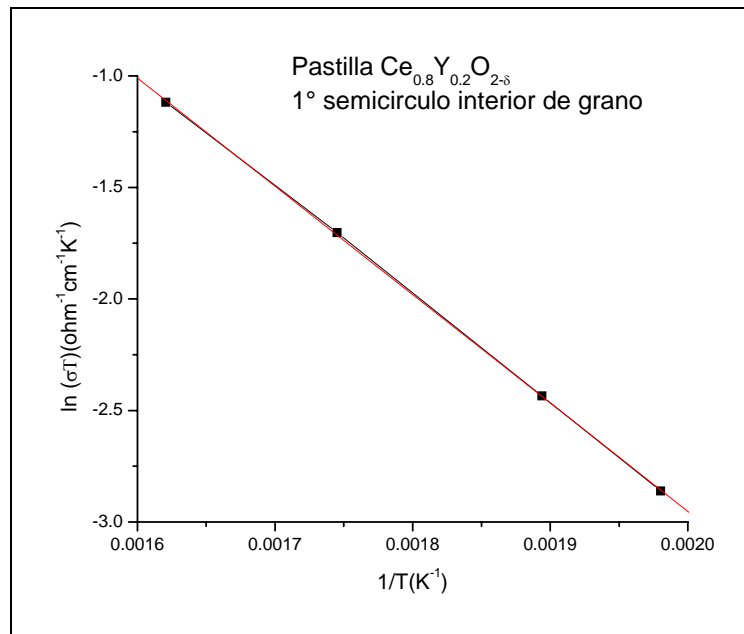


Fig. I. Ajuste al grafico de ln (σT) vs 1/T para la zona de interior de grano para $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$

De la misma forma se procede para la zona establecida como frontera de grano.
 Tabla II.

°C	K	1/T	Resistencia	Resistividad	Conductividad	Ln (σT)
232	505	0.0019802	1.49E+05	252441.54	3.96E-06	-2.69
255	528	0.0018939	5.48E+04	92806.154	1.08E-05	-2.24
300	573	0.0017452	9.46E+03	16001.785	6.25E-05	-1.44
344	617	0.0016208	2.14E+03	3613.4154	0.0002767	-0.76

Tabla II Análisis de resultados de impedancia frontera de grano para $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-8}$

Anexo 2

Los resultados de este trabajo se presentarán en el congreso ECS, Transactions Volume 2, Denver, Colorado, May 7- May 12, 2006, 209th ECS Meeting. A continuación se muestra el artículo publicado en las memorias.

Nanoparticles and Nanoceramics of Y-doped CeO₂

E. Ruiz-Trejo, A. Benítez-Rico, S. Gómez-Reynoso and M. Angeles-Rosas

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química UNAM
Cd. Universitaria, 04510, México, D.F.

In this article we discuss the synthesis of nanoparticles and the preparation of dense nanoceramics of Y-doped CeO₂. We prepared the nanoparticles by the combustion method and characterised the nanopowders by XRD, SEM and TEM. The good sintering properties of these nanopowders allowed us to obtain very dense ceramics of Y-doped CeO₂ and keep the grain size in some cases around 100 nm using sintering temperatures as low as 1250°C and very short times of 5 to 60 min. The microstructure of these nanoceramics was analysed by AFM and SEM. The most interesting feature of these nanoceramics is that the electrical measurements in N₂ carried out by the 4-point dc technique showed a considerable increase in conductivity in comparison with the measurements in air or oxygen in the range 700-900°C. This might be associated with electronic conduction.

Introduction

Ln-doped CeO₂ (Ln = lanthanides 3+) is a serious candidate for a variety of high temperature electrochemical devices: Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) (1), Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC), oxygen sensors and oxygen separation membranes (2) due to the high oxygen ion conductivity. Appropriate doping produces this characteristic high ionic mobility of cerium oxide (3). It is also known that un-doped ceria exhibits electronic conduction upon reduction and that this can be brought about by one or more of the following conditions: a) increasing temperature b) lowering the partial pressure of oxygen (4) or c) decreasing the grain size below 100 nm (5,6,7,8). The first two points have been also addressed for Ln³⁺-doped CeO₂ repeatedly (9,10,11) but the extension of the third phenomenon to doped ceria is not straightforward.

The properties of the heavily doped ceria with small grain size are still under investigation and just a few reports have been given. For example, it has been anticipated that at 500°C the boundary between ionic and electronic regime will be observed at a grain size of 20 nm (12). There are recent claims that the ionic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (Ln = Sm, Y) increases with decreasing grain size (<200°C) (13). Yet, the intermediate (500-700°C) and high temperature (<700°C) behaviour of heavily doped nanocrystalline samples is still unknown, despite the fact that doped ceria is a target material for electrochemical devices in these temperature range. This work is our contribution in this direction.

A key feature for the technological application of doped ceria is the preparation procedure to obtain dense membranes. For a long time, it was considered that dense samples could only be obtained with high temperature (>1500°C) treatments (14); this implies problems associated with the processing of the final product such as unwanted cation diffusion between different components, expensive high temperature annealing, evaporation of materials, etc. However, the situation changed over the years and recent reports indicate that this can be done at lower temperatures <1300°C (15, 16) when starting from nanopowders; furthermore, the low temperature treatments keep the grains small (13) therefore providing a tool for material tailoring. Our work deals as well with a suitable preparation method for dense materials with small grain size.

In this article, we explore the properties of nanoparticles and nanoceramics of yttrium doped cerium oxide to investigate their potential as materials for electrochemical devices. First we concentrate on the synthesis of the nanoparticles and then on the preparation and electrical properties of a dense sample with nanoceramic grains.

Experimental

Synthesis of nanoparticles

We used the combustion synthesis route to prepare the nanoparticles (15). Metallic nitrates were the oxydising agent and urea or glycine were used as the reducing compound. Different ratios of glycine/nitrates or urea/nitrates were tested in order to find the optimum reaction conditions. The compounds were mixed in a mortar and the resulting paste heated on a hot plate until spontaneous combustion took place. A maximum of 5 g were prepared per batch as the reaction is quite explosive. The collected powder was crumbled easily with a mortar and heated in an alumina crucible at 550°C for 1 hour to eliminate organic material. The powders were collected and analysed by SEM (JEOL Cambridge-Leica, Stereoscan 440), TEM (JEOL Jem/ASID 1200EX). The densities of the samples were determined by the Archimedes method using water as the immersion fluid. An XRD (Siemens D5000, Cu-K α radiation) study was performed to check the phase purity of the powders.

Preparation of nanoceramics

The powders were uniaxially pressed (268 Mpa) into pellets of 1 mm height and 13 mm diameter. These specimens were heated with different ramps and at different

temperatures (1000-1350°C) in air to find the optimum sintering conditions. We analysed the microstructure by SEM and AFM (JEOL JSPM-4210 Scanning Probe Microscope).

Electrical conductivity

Four-point dc-conductivity (Lakeshore 120 Current Source, Agilent 34401A Multimeter) was used to obtain the total conductivity of these materials. The electrodes (Tanaka Kikinzo Kogyo KK TR-7905) were painted and annealed at 700°C for 3 hours. Humidified atmospheres were used to improve the reaction of oxygen incorporation/evolution at the electrodes (17). We always performed a set of measurements at different currents in order to assure that the behaviour was ohmic at all temperatures. The voltages measured were always below 1V. The range used in this work is limited: below 750 °C no measurement was possible in nitrogen atmosphere (99.998%, 5×10^{-6} atm PO₂). The highest limit was set to 950°C in order to avoid excessive coarsening of the materials. At this high temperature, we did not use a.c. impedance as the simple RCRC equivalent circuit cannot be used anymore. We used a simple ac measurement (HP4192A Impedance Analyser) in the frequency range 5-13 MHz to investigate the electrical properties in the lower temperature regime (150-300°C). The bulk and grain boundary components were obtained with a non-linear square fitting. We concentrated only on a sample with composition Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-δ} as the effect of varying dopant concentration will be analysed elsewhere.

Results and discussion

Nanoparticles

The best syntheses of nanoparticles were obtained with glycine as the reducing agent. This might be due to the lower decomposition temperature of urea (Urea 132.7°C, Glycine 262°C). The different ratios of glycine/nitrates produced different particle size average. Figure 1 shows the diffraction peak (111) for different ratios. The width of the peaks indicates the nanostructured nature of the powders.

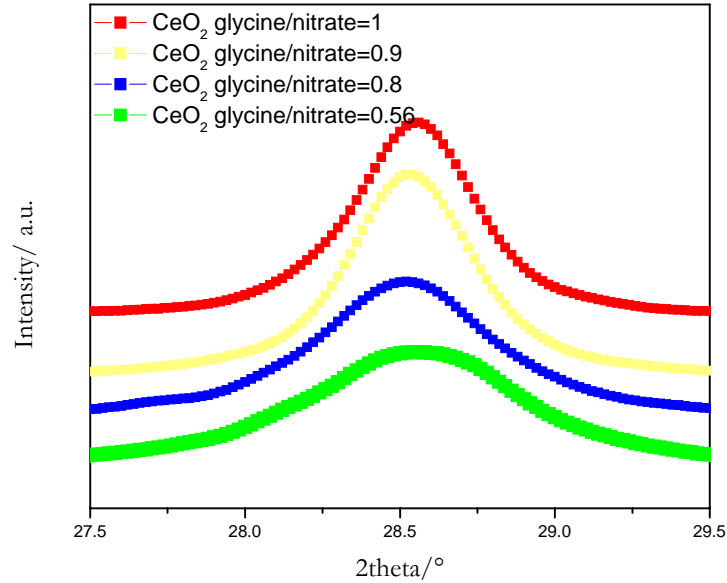


Figure 1. Peak for diffraction plane (111). The smallest particle size average is obtained when the ratio glycine/nitrate is 0.56. Using the Scherrer formula we obtained particle sizes in the range 9-19 nm. We used 5% mol NaCl as an internal standard

In agreement with the results of (15, 16) the best ratio glycine/nitrate is 0.56. The full XRD pattern confirms the nanostructured nature of the powders and also seems to indicate that a solid solution is obtained after combustion. Figure 2 shows the diffraction pattern of the nanopowder just before the pressing. The particle size obtained with the Scherrer formula yielded diameters around 9-18 nm.

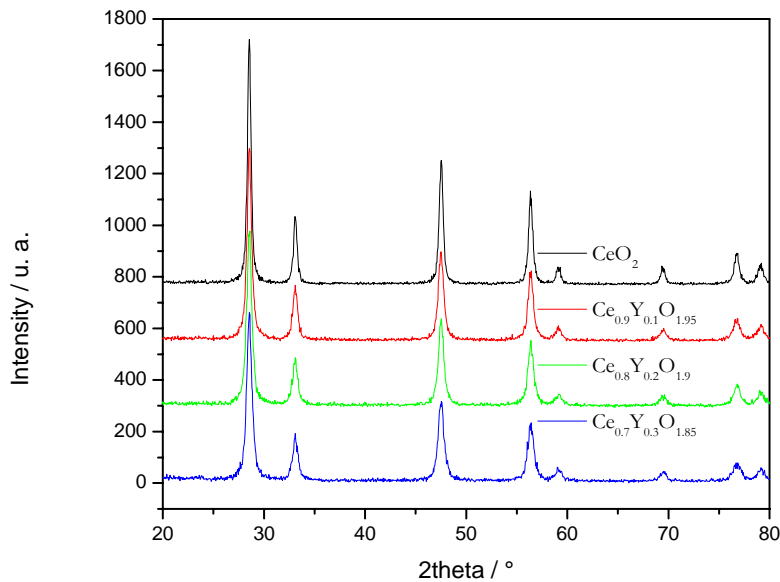


Figure 2. XRD pattern of nanopowders of pure and doped CeO_2 . The combustion synthesis yields a solid solution even at high concentration of dopant.

Figure 3 displays an image of a single nanoparticle obtained by this method along with the electron diffraction pattern. Most of the particles were welded to other particles as a likely result of the 550°C used to eliminate all organic material or as a result of the high temperatures achieved during the actual combustion.

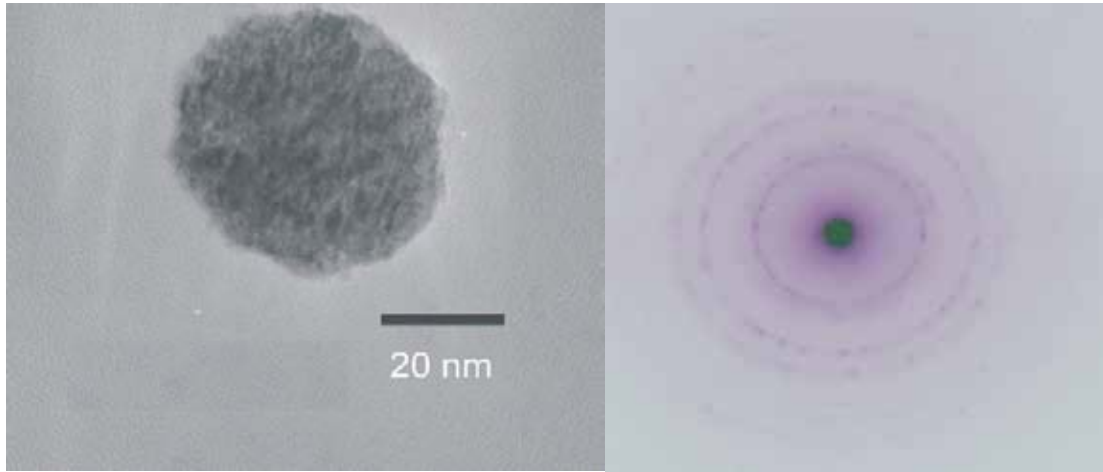


Figure 3. A typical round nanoparticle of $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-d}$. The electron diffraction pattern on the right indicates that the nanoparticle is not a single crystal.

Nanoceramics

We tried different sintering conditions (P_{O_2} and time of annealing) and we found that the best conditions are $T=1250^\circ\text{C}$, $t=5-60$ min (P_{O_2} ca. 16 kPa in Mexico City). We obtained densities above 90% in most cases. Figure 4 shows a micrograph of a dense sample. Despite the short annealing time no cracks are visible. This is an important feature for the application of this ceramic for SOFC or SOEC.

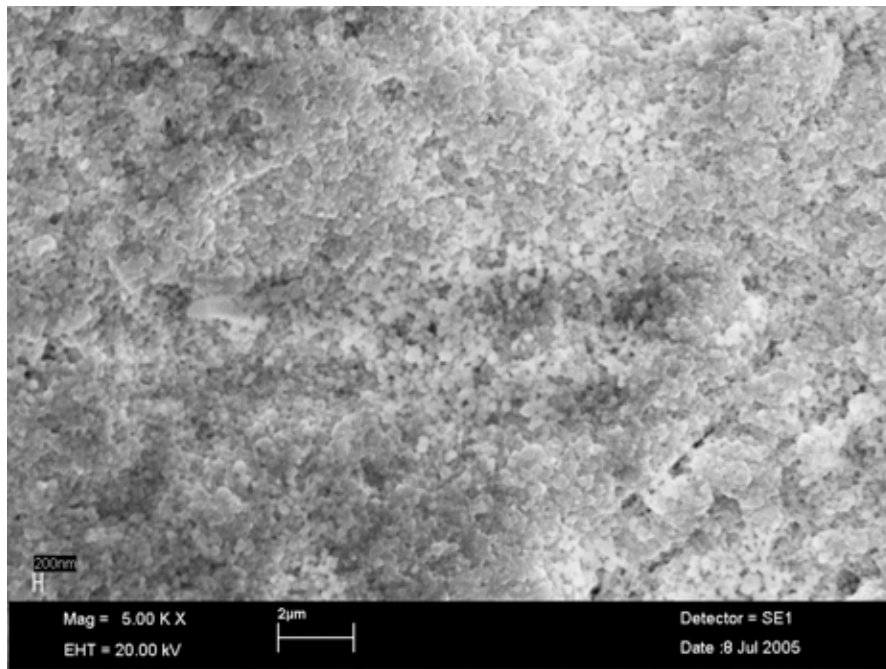


Figure 4. SEM picture of a sample Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ} ($\rho = 92\%$, T= 1250°C, 1 h). Grain size is around 200 nm.

We can confirm here that dense ceramics of doped CeO₂ can be achieved by sintering powders prepared by this method as reported before (13, 15, 16,) etc. This represents a considerable progress in comparison to one the most pertinent studies on the sinterability of ceria that reports densities of 95-98% with ball milling and temperatures up to 1700°C (14).

Figure 5 is an AFM picture of one of the samples. A much better determination of the particle grain is obtained here. A clear feature is that the grains are not homogenous in size, different sizes above and below 100nm are observed. Even though the particle size average is not under 100 nm, the effect on the electrical properties is measurable as will be seen next.

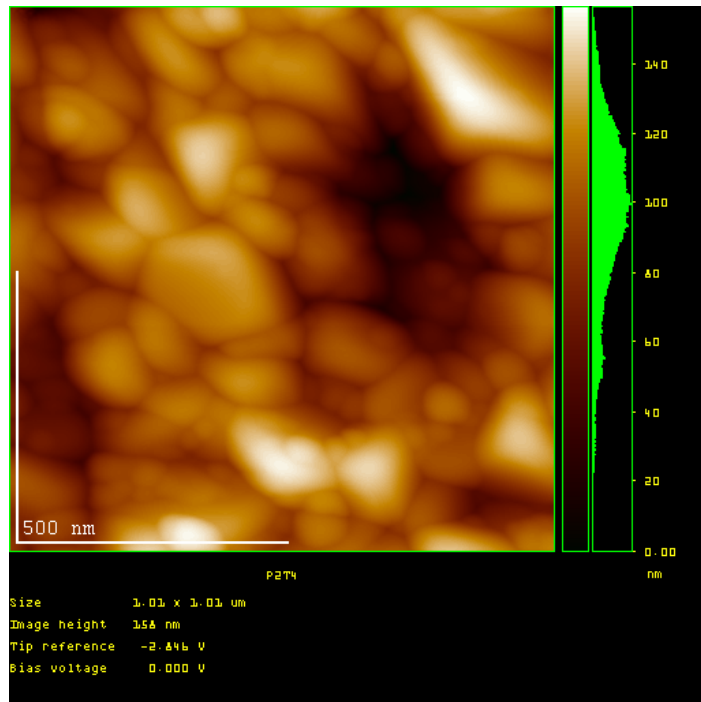


Figure 5. AFM image of $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$. This figure shows that the grains of the ceramic sample are ca. 117 nm average.

Electrical conductivity

Figure 6 displays the Nyquist plot at various temperatures for the sample $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$. In all plots two semicircles can be seen. The high frequency semicircles can be assigned to a bulk response (ca. 15 pF, $\epsilon = 57$).

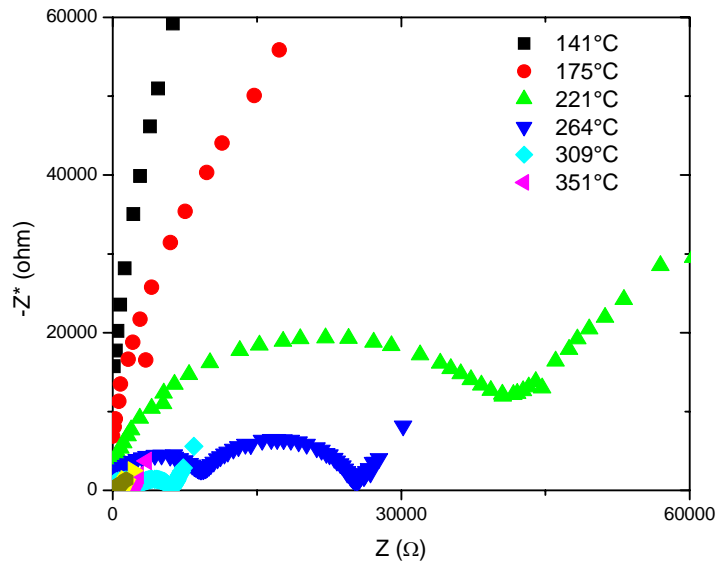


Figure 6. Impedance plots for sample $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ in the range 141-351°C.

Figure 7 shows the Arrhenius plot of the grain boundary and bulk conductivity. As can be seen, the bulk conductivity has an activation energy of 0.83 eV whereas the other reported literature values are 0.88 eV for $\text{Ce}_{0.887}\text{Y}_{0.113}\text{O}_2$ (18) or 0.72 eV (125-250°C) $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (13). As a reference, we have included the data of Steele (1) for $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$.

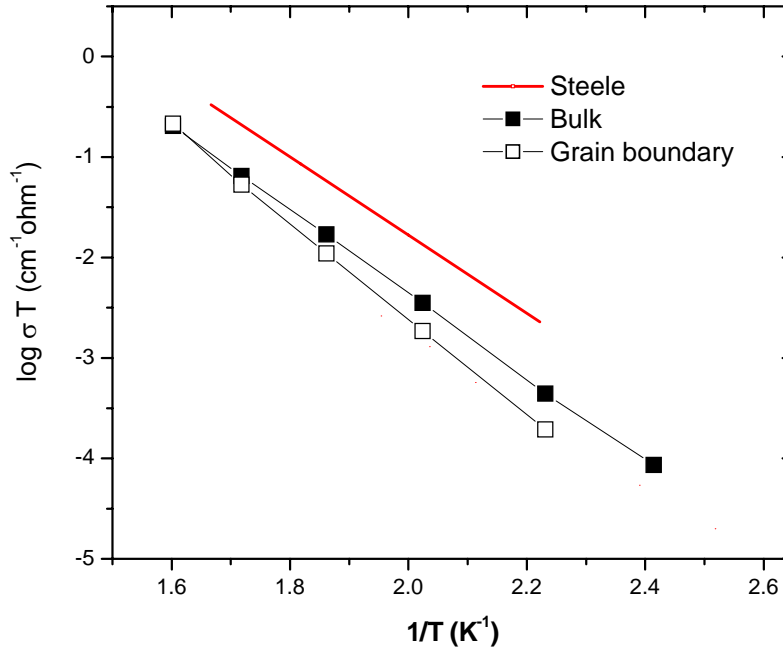


Figure 7. Arrhenius plot of the bulk and grain boundary conductivity in air for $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$.

Figure 8 presents the potential difference vs current plot for $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ in wet nitrogen obtained from dc measurements. As can be seen the response is ohmic; therefore, we obtained the total resistance from the slope. Upon the current injection, the system reached a stable value of potential quickly. The linear regression coefficient was always >0.999 .

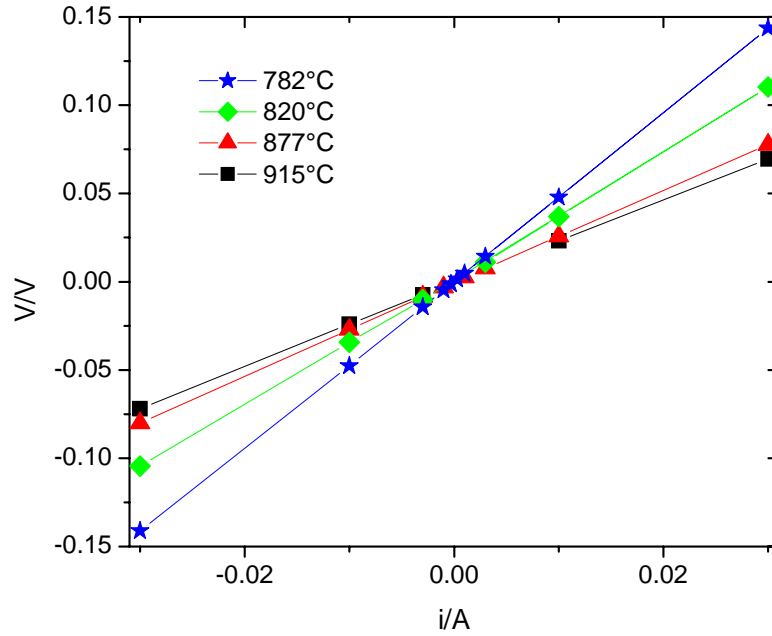


Figure 8. V vs I plot for a $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. The behaviour is ohmic.

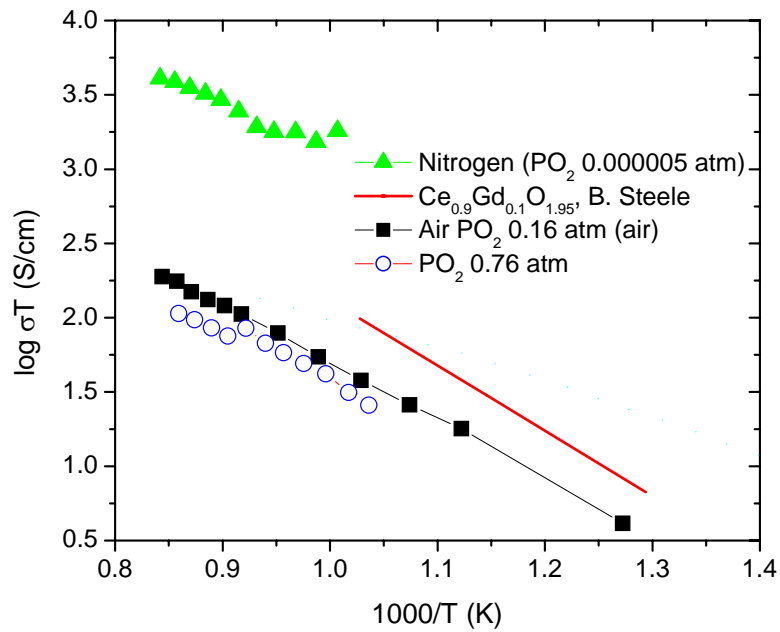
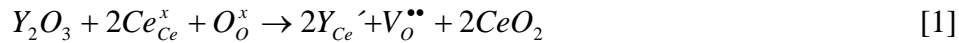


Figure 9. Total conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. $E_a = 0.76$ eV in humidified air and 0.83 eV in dry air. $E_a = 0.53$ eV in humidified nitrogen.

The most remarkable result in Figure 9 is the presence of a high conductivity in N₂ atmosphere. Usually, for the Ln³⁺-doped systems the ionic transport is predominant in these partial-pressure and temperature ranges (9). Furthermore, usually at this range of temperatures the bulk conductivity dominates (1,12).

Discussion

The appropriate doping of the cerium oxide lattice with yttrium oxide as dopant can be written in the Kröger-Vink notation as



These oxygen vacancies are responsible for the high ionic conductivity characteristic of doped ceria.

The reduction of the cerium oxide lattice can be written as



where usually the electrons are associated with a Ce³⁺ cation.

From simple chemical equilibrium considerations, we might conclude that the oxygen vacancies introduced by the heavy doping should diminish the reducibility of the lattice. It is then not surprising to find a great deal of the literature pointing in this direction. However, that the CeO₂ is more susceptible of reduction upon doping is known since the early studies on ceria (19). It is also been reported that it is easier to reduce highly doped ceria than low doped and undoped ceria especially at temperatures lower than 800°C (20), the temperature range of interest for doped ceria. Despite the anticipation that in order to observe electronic in heavily doped ceria, the grain size should be considerable smaller than our reported values (12) we observed a different behavior.

What effect the grain size has upon the reducibility of heavily doped ceria is still yet to be investigated. Here we have demonstrated the possibility of promoting electronic conductivity with grain size decrement even in heavily doped ceria. Certainly, our results cannot be explained only with reaction of reduction and we might consider that the re-organisation of oxygen vacancies might help the process of reduction.

Conclusions

We have successfully prepared nanoparticles of yttrium-doped cerium oxide using the combustion synthesis technique. This nano-powders possess excellent sinterability at low temperatures (1250°C) and short times (<1 hour).

The ceramics obtained are dense and have grain sizes around 100 nm in the best cases as observed by AFM. Most interesting of all is the detection of a high level of conductivity in N₂ atmospheres compared to air. This might be electronic conductivity but the exact reason for the reducibility of this material is still unknown.

If we consider that the conduction in N₂ is predominantly electronic and assuming that the ionic mobility is not largely modified then, the use of this nanoceramic as an oxygen pump can be foreseen.

Acknowledgments

Financial support was provided by DGAPA-UNAM under project PAPIIT- IN105305. The authors want to thank Carlos Flores and Jaime Santoyo for the microscopy work and Cecilia Salcedo for XRD measurements.

References

-
1. B.C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **129**, 95 (2000).
 2. U. Nigge, H.-d. Wiemhöfer, E. W. J. Römer, H.J.M. Bouwmeester, T.R. Schulte, *Solid State Ionics*, **146**, 163 (2002).
 3. E. Ruiz-Trejo, J. D. Sirman, Yu. M. Baikov, J.A. Kilner *Solid State Ionics*, **113-115**, 565, (1998).
 4. H. L. Tuller, A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (2), 209, (1979).
 5. Y.-M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, H.L. Tuller, J. Y. Ying, *J. Electroceramics*, **1**, 7 (1997).
 6. S. Kim, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, J73 (2002).
 7. J. H. Hwang, T. O. Mason. *Z. Phys. Chem.*, **207**, 21 (1998).
 8. A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer, *Solid State Ionics*, **139**, 255 (2001).
 9. K. Huang, M. Feng, J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, (2) 357 (1998).
 10. H. L. Tuller, A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (2), 255 (1975).
 11. H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics* **21**, 37 (1986).
 12. A. Tschöpe, *J. Electroceram.*, **14**, 5 (2005).
 13. M. G. Bellino, D.G. Lamas, N. E. Walsöe de Reça, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 107 (2006).
 14. I. Riess, D Braunshtein, D. S. Tannhauser, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 479 (1981).
 15. S. V. Chavan, A. K. Tyagi, *J. Mater. Res.* **19** (2), 474 (2004).
 16. T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, M. A. Einarsrud, *Chem. Mater.*, **16** (25), 5489 (2004).
 17. Sakai N, Yamaji K, Xiong YP., *J. Electroceram.*, **13** [1-3], 677 (2004).
 18. A. S. Nowick, A. V. Vaysleyb, and I. Kuskovsky, *Phys. Rev. B* **58**, 8398 (1998).
 19. G. Brauer, U. Holtschmidt, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **265**, 105 (1951).
 20. D. Schneider, M Godickemeier. L. Gauckler, *J. Electroceram.*, **1:2**, 165 (1997).

REFERENCIAS

- 1 Casabó Jaime i Gispert. Estructura y enlace químico. Ed. Reverté 372-373p.
- 2 Smart L., Moore E. "Química del Estado sólido una introducción" Adisson Wesley Iberoamericana.1995.Cap.3.
- 3 Kilner John, Benson Sarah, Lane John. Walle David, Ceramic ion conducting membrane for oxygen separation, Ceramic Ion Conducting Membranes Group, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London 2000.
- 4 Mogensen M., Sammes M. N., Tompsett G.A. Solid State Ionics 129(2000) 63-94.
- 5 Trovarelli A. Catalytic Properties of ceria, Universitá di Udine, 1996, 439-520.
- 6 Yanagida et al. The Chemistry of ceramics. John Wiley & Sons, ChiChester , 1996, 58-73p.
- 7 Y.M.Chiang E.B. Lavik, D.A. Blom, NanoStructured Materials 9, (1997) 633.
- 8 R.D: Purohit, B.P. Sharma, A. K. Tyagy, Mater. Res. Bull. 36 (2001)2711-2721.
- 9 James J.T., Berard M.F., Ceramics Industrial Processing and testing, The Iowa State Univer. Press, Iowa,1972,p 97.
- 10 www.lectura.ilce.edu.mx:3000/.../150/htm/sec_15.htm
- 11 Segal D. "Chemical síntesis of advanced materials". Cambridge University Press., 148-155
- 12 www.niluan.es/investigacion/microscopia
- 13 www.tecnicaenlaboratorios.com
- 14 www.fisica.uh.cu/bibvirtual/fisica%20general/microscopios/AFM.html
- 15 Irvine T.S., Sinclair C.D., West R. A. Adv. Mater.3 (1990) 132-139.

- 16 JPDS International Centre for Diffraction data. 2001, ICSD # 072155, 028808, 028809, 028810
- 17 ICSD # 16394. Acta crystallografica B (24, 1968-38,1982)
- 18 Unit cell
- 19 ICSD # 16394. Acta crystallografica B (24, 1968-38,1982)
- 20 Ryan K.M., McGrath J.P., Farrel R.A ,ONeill W.M., Barnes C.J., Morris M.A., J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) L49-L58.
- 21 B.C.H. Steele. Solid State Ionics 129(2000)95-110.
- 22 M.G. Bellino. D.G. Lamas, N.E. Walsöe de Reça, Adv. Funct. Matter 2006 16, 107-113
- 23 K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenuogh, J. Am. Ceram. Soc. 81(2) ,357,1998.